



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

Crecimiento de películas de silicio conteniendo galio y europio para la mejora de la emisión luminiscente en la región visible.

*Tesis presentada para obtener el grado de
Doctorado en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Daniel Diaz Tapia #221570362

Dirigida por:

Dr. Crisóforo Morales Ruiz
Director

Dra. Reina Galeazzi Isasmendi
Co-Director

Dr. Héctor Pérez Ladrón de Guevara
Co-Director Externo

©BUAP, 24 de Noviembre del 2025.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT # 810002

Dedicatoria

A la memoria de mi padre, el Dr. Tomás Díaz Becerril, cuya luz no se apaga con la distancia del tiempo ni la ausencia física. Fuiste mi inspiración para soñar en grande, mi ejemplo de integridad y esfuerzo, la voz que me levantaba cuando sentía que me perdía. Siempre fuiste mi admiración y mi maestro más sabio, el faro que iluminó mi camino. Hoy, este trabajo lleva tu nombre grabado en cada página. Sé que, donde estés, sonríes con orgullo al verme seguir tus pasos. Este logro es, y siempre será, por ti y para ti.

A mi madre, Hortencia Tapia López, mujer de fuerza incansable y corazón infinito. Gracias por tu presencia constante, por no soltar mi mano, por tus palabras que levantan y sostienen. Tu amor ha sido mi refugio y tu fe en mí, el motor que me impulsa.

Y a mí mismo, por no rendirme, por dar lo mejor incluso en los días más difíciles, por creer cuando todo parecía incierto. Porque este camino, lleno de retos y aprendizajes, me enseñó que la perseverancia transforma sueños en realidad.

Agradecimientos

Expreso mi profundo agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), hoy integrado en la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el otorgamiento de la beca de posgrado que me brindó el respaldo económico necesario para llevar a cabo mis estudios doctorales. El apoyo recibido, bajo el número de CVU 953321, fue fundamental para el desarrollo y culminación de esta investigación, contribuyendo de manera decisiva a la materialización de este logro académico.

Quiero dedicar unas líneas llenas de gratitud a mi asesor, el Dr. Crisóforo Morales Ruiz. No solo fue un guía académico, sino también un ejemplo de paciencia, compromiso y pasión por la ciencia. Su confianza en mí, incluso en los momentos en que yo mismo dudaba, me dio la fuerza para seguir adelante. Sus enseñanzas van más allá de lo técnico; me enseñó a mirar la investigación con profundidad, a cuestionar con rigor y a buscar siempre la excelencia. Gracias, doctor, por su apoyo incondicional y por ayudarme a crecer como investigador y como persona.

A mi asesora, la Dra. Reina Galeazzi, le agradezco de corazón por su valiosa visión crítica, sus comentarios siempre atinados y su disposición para escuchar y orientar. Su forma de trabajar, combinando exigencia y empatía, me motivó a dar lo mejor de mí en cada etapa de esta tesis. Sus observaciones no solo mejoraron la calidad de este trabajo, sino que también ampliaron mi manera de pensar y de comunicar la ciencia.

A mis tutores académicos de tesis: la Dra. Josefina Robles, el Dr. Joaquín Alvarado y el Dr. Dossetti Romero. Gracias por su tiempo, dedicación y compromiso para revisar, sugerir y fortalecer cada parte de este trabajo. Sus aportaciones, siempre oportunas y constructivas, no solo mejoraron la estructura y el contenido de esta investigación, sino que también me brindaron una guía clara y motivadora para avanzar con firmeza hacia la meta.

Al Cuerpo Académico de Dispositivos Semiconductores BUAP, por abrirme las puertas de sus instalaciones y brindarme el espacio y los recursos para hacer posible la parte experimental de este proyecto.

Un agradecimiento especial a Ing. Jorge Lima Poblano, técnico excepcional y gran compañero en este camino. Su ingenio, habilidad y disposición para resolver cada desafío técnico fueron clave para transformar mis ideas en realidades palpables. Gracias a su apoyo constante, pude completar mis experimentos en tiempo y forma, y con la calidad que este trabajo requería.

Y finalmente a mis amigos Anel, Cinthia, Miguel y Mario, por estar presentes no solo como compañía, sino también como mentes brillantes que aportaron tanto en lo académico como en lo personal. Sus conversaciones, consejos y palabras de aliento hicieron más llevadero este camino. Puede que no los nombre a todos, pero cada uno sabe lo importante que ha sido para mí, y el valor que tienen sus conocimientos científicos y su calidad humana en mi vida.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
Justificación y relevancia del trabajo	1
Objetivo general	4
Objetivos particulares	4
Referencias.....	5
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICO	6
1.1. Materiales semiconductores y su relevancia tecnológica	7
1.1.1. Propiedades eléctricas fundamentales	8
1.1.2. Teoría de bandas y mecanismos de conducción	9
1.2. El silicio como base de la micro y nanoelectrónica.....	11
1.2.1 Fenómenos cuánticos en nanomateriales de silicio.....	15
1.3. Óxido de silicio rico en silicio.....	17
1.3.1 Estructura, composición y estequiometría variable del SRO	18
1.3.2 Influencia del dopaje y control de portadores	19
1.3.3 Propiedades ópticas y electrónicas.....	20
1.3.4 Métodos de obtención y control composicional	22
1.4 Deposición química asistida por filamento caliente	24
1.4.1 Mecanismo de reacción y formación de especies volátiles	24
1.4.2 Variables del proceso y consideraciones técnicas	25
1.4.3 Ventajas, limitaciones y zonas de reacción.....	26
1.5 Materiales fuente para el depósito de SRO	28
1.6 Materiales mesoporosos y el papel del SBA-15.....	29
1.6.1 Interacciones existentes en la formación de materiales mesoporosos	31
1.7 SBA-15	35
1.7.1 Surfactante pluronic P123.....	36
1.7.2 Impurificación del SBA-15 con iones metálicos (Eu^{+3} y Ga^{+3}).....	38
1.8 Influencia estructural de la impurificación en el SBA-15	39
Referencias.....	40

CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	41
2.1 Síntesis del material mesoporoso SBA-15	41
2.1.1 Incorporación de iones Eu^{3+} y Ga^{3+} en la matriz silíceo.....	43
2.2 Obtención de películas de SRO y SRO:EuGa	44
Referencias	47
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1 Caracterización del material precursor (SBA-15 y SBA-15:EuGa).....	48
3.1.1 Análisis textural mediante isothermas de adsorción de nitrógeno.	49
3.1.2 Identificación de grupos funcionales por espectros infrarrojos	53
3.1.3 Evaluación estructural mediante XRD	55
3.1.4 Análisis morfológico y elemental por SEM-EDS.....	59
3.1.5 Composición química superficial por XPS	63
3.1.6 Análisis nanométrico por TEM.....	70
3.2 Caracterización de las películas delgadas SRO y SRO:EuGa	77
3.2.1 Análisis químico estructural mediante FTIR de las películas delgadas	78
3.2.2 Análisis morfológico por TEM	80
3.2.3 Estudio composicional mediante EDS.....	85
3.2.4 Análisis químico superficial por XPS.....	86
3.2.5 Análisis fotoluminiscente y deconvolución espectral de las películas SRO:EuGa	92
Conclusiones	106
Apéndice A: Equipos Utilizados en el Método Experimental.....	110
A.1 Sistema de Deposición Química en Fase Vapor por Filamento Caliente (HWCVD - Hot-Wire Chemical Vapor Deposition)	110
Apéndice B: Técnicas de Caracterización del SBA-15 y SBA-15 impurificado	112
B.1 Difracción de Rayos X (DRX)	112
B.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	113
B.3 Isothermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno	115
B.4 Microscopía electrónica de transmisión	117
B.5 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva .	119

B.6 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	122
B.7 Fotoluminiscencia	124

INTRODUCCIÓN

Justificación y relevancia del trabajo

La vanguardia tecnológica actual impulsa una intensa investigación en materiales semiconductores, buscando desarrollar dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos más eficientes y avanzados. En este contexto, el estudio de sus propiedades físicas y químicas ha llevado a la emergencia de materiales con características novedosas, destacando los nanomateriales por sus propiedades únicas, ausentes en sus contrapartes a gran escala.

La reducción de las dimensiones de los materiales a escala nanométrica desencadena nuevos efectos cuánticos [1]. Por ejemplo, aunque el silicio (Si) es un semiconductor ampliamente utilizado en la industria debido a sus notables propiedades físicas y químicas, a nivel macroscópico posee una banda de energía prohibida indirecta, lo que históricamente ha limitado su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. No obstante, el descubrimiento de Canham sobre la intensa fotoluminiscencia del silicio poroso (SiP) a temperatura ambiente [2] revolucionó esta perspectiva, demostrando que las propiedades ópticas del Si cambian drásticamente a tamaños de nanoescala, esto abrió la puerta al desarrollo de fuentes de luz basadas en este material.

Así, los sistemas de Si a escala nanométrica ofrecen a la industria semiconductor la oportunidad de fabricar dispositivos optoelectrónicos innovadores y de bajo costo, como láseres modulados y diodos emisores de luz. Entre estos, han captado considerable atención los materiales compuestos por nanocristales de silicio (Si-NCs) incrustados en matrices dieléctricas como el óxido de silicio (SiO_2), el nitruro de silicio (Si_3N_4) y el carburo de silicio (SiC) [3-5]. Específicamente, el óxido de silicio rico en silicio (SRO, por sus siglas en inglés: *Silicon Rich Oxide*) ha mostrado una emisión intensa de luz visible y propiedades ópticas no lineales, atribuibles a la presencia de regiones subóxidas y centros de defectos relacionados con el exceso de Si [6, 7]. Estas características, junto con su alta estabilidad térmica y química, así como su compatibilidad con la microelectrónica basada en Si, han posicionado al SRO como un material prometedor para el desarrollo de dispositivos fotónicos integrados.

Diversas técnicas permiten el crecimiento de películas de SRO, incluyendo el depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD, por sus siglas en inglés: Low Pressure Chemical Vapor Deposition) [8] y asistida por plasma (PECVD, por sus siglas en

inglés: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [9], el *sputtering* [10], la implantación iónica [11] y el depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HWCVD, por sus siglas en inglés: Hot Wire Chemical Vapor Deposition) [12].

La técnica de HWCVD es particularmente atractiva debido a su capacidad para operar a temperaturas de sustrato moderadas en comparación con otros métodos de CVD y alcanzar altas razones de depósito, produciendo películas con pequeños granos de Si cristalino. Estas ventajas, junto con sus bajos costos de implementación y mantenimiento, la posicionan como una opción prometedora para futuras aplicaciones industriales.

Estudios previos han demostrado que el SRO, al ser dopado con ciertos elementos, experimenta cambios significativos en sus propiedades luminiscentes. Estos efectos se atribuyen, en parte, a la alteración de la estructura local del material y a la modificación del tamaño de los nanocristales o regiones ricas en Si generadas durante el proceso de deposición [13, 14]. Reducir el tamaño de estas regiones en las películas de SRO se potencian los efectos cuánticos, ampliando el rango espectral de emisión y mejorando el rendimiento de los dispositivos electrónicos basados en Si. Por ello, el estudio exhaustivo de las películas de SRO con dopajes específicos es de vital importancia.

En este trabajo se propone el crecimiento de películas basadas en Si, específicamente de SRO mediante HWCVD, empleando sílice mesoporosa SBA-15 como una alternativa novedosa a las fuentes sólidas convencionales. El SBA-15 es un material de bajo costo y fácil síntesis, caracterizado por su alta área superficial específica y una estructura mesoporosa ordenada, lo que lo hace ampliamente utilizado en catálisis y adsorción [15,16]. Al ser poroso, el SBA-15 facilita la introducción de diversos iones en su estructura, que actuarán como impurificantes para las películas de SRO. Se reconoce que la sílice es un excelente huésped para la impurificación con iones metálicos, gracias a la presencia del grupo silanol (Si-OH), que funciona como un punto de anclaje [17].

Se incorporarán los iones Eu^{3+} y Ga^{3+} en el interior del SBA-15, se usará esta síntesis durante el proceso de deposición por HWCVD, estas especies iónicas sufren una descomposición térmica, liberando átomos y radicales neutros que se transportan hacia el sustrato. En esta etapa, los impurificantes ya no se mantienen en forma iónica, sino que se incorporan a la red del SRO como especies atómicas que, al estabilizarse en la película, actúan como dopantes y adoptan estados de oxidación según las condiciones locales del

crecimiento. El SBA-15 actuará como una capa protectora de estos iones, capaz de soportar altas temperaturas y de facilitar una incorporación efectiva de átomos de Eu y Ga durante el depósito.

Por ello, este trabajo se estructura en tres etapas principales: (1) síntesis del material mesoporoso SBA-15, (2) impurificación del SBA-15 con iones Eu^{3+} y Ga^{3+} (SBA-15:EuGa), y (3) depósito de películas de SRO con átomos o radicales neutros de Eu y Ga (SRO:EuGa) mediante HWCVD. En cada etapa se realizarán diversas caracterizaciones estructurales, composicionales y ópticas para analizar las propiedades de los materiales obtenidos .

Las técnicas empleadas se mencionan a continuación con sus respectivas abreviaturas, las cuales se utilizarán a lo largo del documento:

- XRD (X-ray Diffraction): difracción de rayos X
- FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy): espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
- N_2 Adsorption Isotherms (isotermas de adsorción de nitrógeno).
- TEM (Transmission Electron Microscopy): microscopía electrónica de transmisión.
- SEM (Scanning Electron Microscopy): microscopía electrónica de barrido.
- EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy): espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.
- XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy): espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.
- PL (Photoluminescence): fotoluminiscencia.

Objetivo general

- Depositar películas de SRO:EuGa mediante HWCVD, utilizando SBA-15 como precursor sólido, con el fin de comprender la influencia del dopaje sobre las propiedades estructurales y ópticas del SRO, particularmente las asociadas a su comportamiento luminiscente.

Objetivos particulares

- Sintetizar SBA-15 con una estructura mesoporosa, apta para su posterior impurificación y empleo como precursor sólido en la obtención de películas delgadas.
- Impurificar el SBA-15 con iones de Eu^{3+} y Ga^{3+} bajo condiciones que permitan su incorporación efectiva en la matriz silícea.
- Caracterizar el SBA-15 puro e impurificado mediante XRD, FTIR, isothermas de adsorción de nitrógeno, TEM, XPS, SEM y EDS, con el propósito de confirmar su estructura mesoporosa y determinar su composición química, asegurando la incorporación de Eu^{+3} y Ga^{+3} en la matriz silícea y garantizando su uso como precursor sólido.
- Determinar las condiciones del sistema HWCVD que permitan el crecimiento controlado de películas delgadas de SRO y SRO:EuGa, utilizando SBA-15 puro e impurificado como material fuente.
- Evaluar las propiedades estructurales, composicionales y ópticas de las películas obtenidas mediante FTIR, XPS, TEM, EDS y PL, con el propósito de estudiar cómo la distribución y el entorno local de Eu y Ga en la red del SRO afectan su estructura y se reflejan en sus características ópticas.

Referencias

- [1] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, "Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials", 2a edición, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- [2] C. A. Mirkin, *Small*, 1 (2005) 14.
- [3] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, *Physica E*, 40 (2008) 2521.
- [4] M. Faraday, *Phil. Trans. Royal Soc. London*, 147 (1857) 145.
- [5] "Metal Clusters in Chemistry", vols. 2 y 3, Editores: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby. Wiley-VCH (Ed. Weinheim), 1999.
- [6] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo, "Optical gain in silicon nanocrystals", *Nature*, 408 (2000) 440–444.
- [7] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T.F. Krauss, "Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics", *Nature Nanotechnology*, 9 (2014) 19–32.
- [8] F. Ay y A. Aydinly. *Optical Materials*, Vol. 26, 33-46, 2004.
- [9] G.R. Lin, C.J. Lin, C.K. Lin, L.J. Chou y Y.L. Chueh. *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, 094306, 2005.
- [10] E. Mota-Pineda, M. Meléndez-Lira, M. Zapata-Torres, P. del Angel, A. Pérez-Centeno, S. Jiménez-Sandoval y M.A. Santana-Aranda. *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, 094323, 2010.
- [11] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D.E. Hole y P. Townsend. *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, 6018, 1998.
- [12] J.A. Luna, J. Carrillo, D.E. Vázquez, G. García, T. Díaz, A. Ponce y F.J. Flores. *Nanoscale Research Letters*, Vol. 7, 604, 2012.
- [13] F.J. López, B. Garrido, A. Pérez-Rodríguez, C. Bonafos, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 349.
- [14] F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, A. Irrera, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 264.
- [15] Wang Z., Haasch R., Lee G., *Langmuir*, 21 (2005) 1153.
- [16] Moller K., Bein T., *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2950.
- [17] Zhu J., Kónya Z., Puentes V., Kiricsi I, Miao C., Ager J., Alivisatos A, and. Somorja G., *Langmuir*, 19 (2003) 4396.
- [18] D. Leon Sanches. 2017. Estudio óptico-estructural de películas de SRO impurificadas con Ga preparadas por la técnica HWCVD utilizando SBA-15 (tesis maestría) Centro de investigación en dispositivos semiconductores, ICUAP. Puebla, Pue.
- [19] I.E. Kolesnikov, D.S. Kolokolov, M.A. Kurochkin, M.A. Voznesenskiy, M.G. Osmolowsky, E. Lähderanta, O.M. Osmolovskaya, Morphology and doping concentration effect on the luminescence properties of SnO₂:Eu³⁺ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 822, 2020.
- [20] P. Psuja, W. Strek, Influence of concentration and sintering temperature on luminescence properties of Eu³⁺:SnO₂ nanocrystallites, *Journal of Rare Earths*, Volume 30, Issue 7, 2012.
- [21] R.S. Ningthoujam, V. Sudarsan, S.K. Kulshreshtha, SnO₂:Eu nanoparticles dispersed in silica: A low-temperature synthesis and photoluminescence study, *Journal of Luminescence*, Volume 127, Issue 2, 2007.
- [22] Ningthoujam, R. S.; Sudarsan, V.; Vinu, A.; Srinivasu, P.; Ariga, K.; Kulshreshtha, S. K.; Tyagi, A. K. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 8, Number 3, March 2008, pp. 1489-1493.

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICO

El desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos ha impulsado investigaciones enfocadas en materiales avanzados que permitan optimizar su desempeño. Entre estos, el SRO ha recibido especial atención debido a su potencial para generar Si-NCs cuando es sometido a condiciones adecuadas de depósito o tratamientos térmicos posteriores. Estos nanocristales exhiben propiedades ópticas únicas, como una alta fotoluminiscencia atribuida a efectos de confinamiento cuántico [1 -3]. Las investigaciones sobre el SRO se han centrado en mejorar sus propiedades ópticas y estructurales mediante la incorporación de dopantes, como el estaño (Sn), el Ga y elementos de tierras raras como el Eu. Estos elementos influyen significativamente en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material, abriendo nuevas oportunidades para el desarrollo de dispositivos más eficientes y compactos, incluyendo sensores, emisores de luz y fuentes de energía [4-7].

Para la síntesis de películas delgadas de SRO dopado, la técnica HWCVD ofrece ventajas significativas, como un control preciso de los parámetros de depósito y un menor costo operativo. Sin embargo, este proceso enfrenta retos técnicos relacionados con la incorporación de impurezas, especialmente en sistemas donde se requiere la co-impregnación de múltiples elementos. En este contexto, el material mesoporoso SBA-15 se presenta como una solución prometedora. Sus propiedades estructurales, como una alta área superficial y la presencia de Si-OH, facilitan la incorporación de iones como el Eu^{+3} y Ga^{+3} en su matriz, permitiendo su uso como material fuente para la formación de películas de SRO dopadas.

El presente capítulo de marco teórico tiene como objetivo proporcionar los fundamentos científicos y técnicos necesarios para contextualizar el depósito de películas de SRO mediante HWCVD. Para ello, se abordarán los conceptos básicos de semiconductores, las propiedades del SRO, el efecto de los iones propuestos, las características del SBA-15 y los desafíos asociados con su proceso de obtención.

1.1. Materiales semiconductores y su relevancia tecnológica

Los semiconductores son materiales esenciales para los dispositivos electrónicos modernos, dada su capacidad de comportarse tanto como conductor o como aislante. Gracias a estas propiedades eléctricas únicas, es posible fabricar componentes fundamentales como transistores, diodos y celdas solares, pilares de tecnologías como teléfonos inteligentes, computadoras y sistemas de energía renovable [1]. El Si es el semiconductor más empleado, no solo por su abundancia en la corteza terrestre, sino por la facilidad con la que son dopado para modificar su conductividad [2].

La versatilidad y robustez del Si consolidan su dominio en sectores clave como la electrónica de potencia y la fotovoltaica [3]. Innovaciones recientes en fotónica de Si y tecnologías avanzadas de transistores están expandiendo sus ámbitos de aplicación, posibilitando la transmisión de datos a alta velocidad y soluciones energéticamente eficientes en campos como la inteligencia artificial y los vehículos eléctricos [4]. Aunque han surgido alternativas como el nitruro de galio (GaN), el Si continúa siendo un referente en la investigación y el desarrollo de semiconductores [5], destacando su papel crítico en la evolución permanente de los sistemas electrónicos.

Aun así, persisten desafíos relacionados con su desempeño en condiciones extremas. Por ello, se exploran continuamente nuevos materiales y técnicas orientadas a mejorar las capacidades del Si y asegurar su relevancia en un panorama tecnológico en constante cambio [5].

Los semiconductores son materiales cuya conductividad eléctrica se sitúa entre la de los conductores (por ejemplo, metales) y la de los aislantes (como el caucho). Su funcionamiento se explica, en gran medida, por la teoría de bandas, que describe cómo los electrones ocupan diferentes niveles de energía [1]. En los semiconductores, la brecha de energía (o *band gap*) entre la banda de valencia y la banda de conducción es suficientemente pequeña como para permitir el paso controlado de portadores de carga (electrones y huecos), indispensable para el desarrollo de circuitos integrados y otros dispositivos electrónicos avanzados, existen dos tipos de semiconductores.

Semiconductores intrínsecos

Son materiales puros, como el Si, el germanio (Ge) o compuestos binarios como el arseniuro de galio (GaAs) y el fosfuro de indio (InP), que no han sido dopados. Su conductividad eléctrica se origina en la generación térmica de portadores de carga, donde la cantidad de electrones es igual a la de huecos, generando una conductividad equilibrada y dependiente de la temperatura. A medida que la temperatura aumenta, más electrones ganan la energía necesaria para atravesar la banda prohibida y llegar a la banda de conducción, incrementando la conductividad. Sin embargo, este efecto limita su aplicabilidad en contextos que requieran un control muy preciso de la conductividad [1].

Semiconductores extrínsecos

A diferencia de los anteriores, los semiconductores extrínsecos se dopan con impurezas específicas para modificar sus propiedades eléctricas y obtener un mayor control sobre la conductividad, lo que posibilita su empleo generalizado en dispositivos electrónicos. El proceso de dopaje implica incorporar átomos de otros elementos (habitualmente de los grupos III o V de la tabla periódica) en la red cristalina del semiconductor [1]:

- **Dopaje tipo n:** Se añaden átomos con un electrón de valencia adicional en la red de Si^{+4} (por ejemplo, P^{5+} o As^{5+}), aumentando la concentración de electrones libres y, por tanto, la conductividad.
- **Dopaje tipo p:** Se introducen átomos con menos electrones de valencia en la red de Si^{+4} (por ejemplo, B^{3+} o Ga^{3+}), generando huecos adicionales que actúan como portadores de carga positiva.

Este control preciso de la conductividad mediante el dopaje constituye la base para fabricar dispositivos como diodos, transistores y celdas solares, permitiendo ajustar su comportamiento eléctrico según la aplicación.

1.1.1. Propiedades eléctricas fundamentales

Para comprender el funcionamiento de un semiconductor es esencial conocer su conductividad eléctrica (σ), la cual determina su comportamiento frente al paso de corriente.

Esta magnitud depende de la concentración de portadores de carga (electrones y huecos) y de su movilidad, y se expresa mediante la relación:

$$\sigma = nq\mu$$

donde n es la concentración de portadores, q la carga elemental del electrón y μ la movilidad de los portadores.

La conductividad de un semiconductor no es fija, sino que depende del control de variables como la temperatura, el dopaje o la aplicación de campos eléctricos y magnéticos. En semiconductores intrínsecos, la generación térmica de portadores es limitada, lo que se traduce en una baja conductividad a temperatura ambiente. En cambio, al dopar el material (semiconductores extrínsecos), se incrementa significativamente el número de portadores y, por tanto, la conductividad, lo que permite ajustar el rendimiento de dispositivos como diodos, transistores y sensores [1].

La resistividad eléctrica (ρ) es simplemente la magnitud inversa de la conductividad, y expresa la oposición del material al flujo de corriente eléctrica:

$$\rho = 1/\sigma$$

En consecuencia, un aumento de la conductividad implica una disminución proporcional de la resistividad. Ambas propiedades están fuertemente influenciadas por la temperatura, la concentración de impurezas y la movilidad de los portadores.

Comprender esta relación inversa es fundamental para optimizar el diseño de materiales semiconductores, ya que permite controlar la eficiencia, las pérdidas energéticas y la estabilidad eléctrica de los dispositivos electrónicos [1].

1.1.2. Teoría de bandas y mecanismos de conducción

En los semiconductores, comprender el movimiento de electrones y huecos, así como la energía necesaria para generar portadores libres, requiere entender el marco conceptual de la teoría de bandas. Esta teoría describe cómo se distribuyen los niveles de energía donde los electrones ocupan en un material sólido, organizados en bandas energéticas separadas por una región prohibida denominada brechas de energía [6].

Las dos bandas más relevantes son:

- **Banda de valencia:** contiene los electrones más externos que están fuertemente ligados a los átomos del cristal. En esta banda, los electrones no se mueven libremente para conducir electricidad.
- **Banda de conducción:** es el conjunto de niveles de energía más altos donde los electrones se desplazan con libertad a través del material, permitiendo la conducción eléctrica.

En los semiconductores, la brecha de energía es relativamente pequeña, típicamente entre 0.1 eV y 3.4 eV (por ejemplo, 1.1 eV en el Si), lo cual permite que, a temperaturas superiores al cero absoluto, algunos electrones adquieran suficiente energía térmica para “saltar” desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Este salto genera un par electrón–hueco, es decir, un electrón libre en la banda de conducción y un hueco dejado atrás en la banda de valencia, ambos actuando como portadores de carga (**Figura 1.1**) [7].

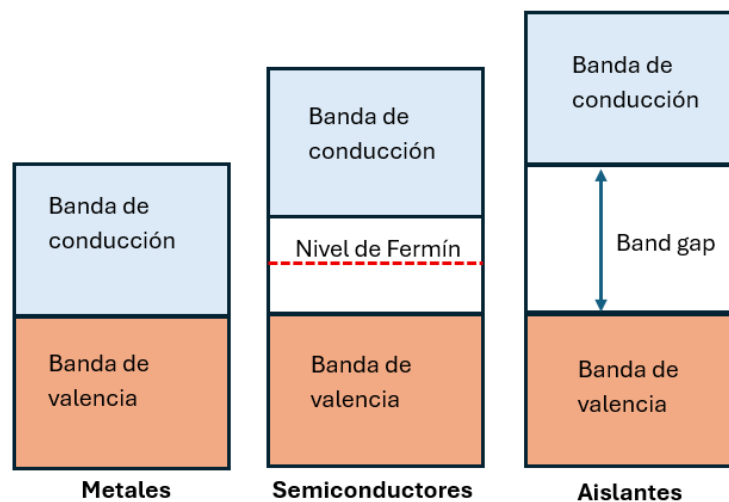


Figura 1.1. Comparación esquemática de las bandas de energía en metales, semiconductores y aislantes, mostrando las posiciones relativas de la banda de conducción, la banda de valencia, el nivel de Fermi y el gap de energía.

Por comparación:

- En los metales, la banda de conducción se solapa con la banda de valencia o está parcialmente llena, permitiendo la existencia de muchos electrones libres incluso a temperatura ambiente, lo que explica su alta conductividad.

- En los aislantes, la brecha de energía es tan grande (superior a 3 eV) que muy pocos electrones se excitan térmicamente hacia la banda de conducción, impidiendo la conducción eléctrica.

En los semiconductores intrínsecos, el nivel de Fermi —una energía teórica que representa el nivel más alto ocupado por electrones a temperatura cero absolutos (0 K o -273°C)— se encuentra aproximadamente en el centro de la brecha de energía. Sin embargo, este equilibrio es modificado al dopar el material, es decir, al introducir átomos externos que agregan electrones (tipo n) o crean huecos adicionales (tipo p). Este proceso genera semiconductores extrínsecos, en los que el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción (tipo n) o hacia la banda de valencia (tipo p), aumentando la densidad de portadores libres.

Así, la teoría de bandas no solo explica la base de la conducción eléctrica en distintos materiales, sino que también permite entender cómo pequeñas modificaciones en la estructura o composición de un semiconductor se altera drásticamente su comportamiento eléctrico. Este principio es la piedra angular de dispositivos como diodos, transistores y celdas solares, donde el control preciso de la brecha de energía y del número de portadores es esencial para su funcionamiento y eficiencia [7].

1.2. El silicio como base de la micro y nanoelectrónica.

El Si desempeña un papel fundamental en la electrónica moderna gracias a sus propiedades semiconductoras únicas. Con símbolo químico Si y número atómico 14, es el semiconductor más empleado en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, en su forma masiva o bulto” (bulk) [1,8,9], el Si presenta limitaciones para ciertas aplicaciones avanzadas, ya que posee una banda prohibida indirecta, lo que reduce significativamente la probabilidad de recombinaciones radiativas electrón–hueco. Esta característica limita su eficiencia en dispositivos optoelectrónicos, como emisores de luz o láseres, y la reducción de rendimiento al disminuir el tamaño de los dispositivos afecta la eficiencia y el consumo energético. Esto ha impulsado la investigación a escala nanométrica,

donde es posible manipular la estructura y la composición del material para optimizar sus características.

Pese a estas restricciones en estado masivo, su capacidad de conducir electricidad bajo ciertas condiciones sigue siendo imprescindible para la fabricación de dispositivos electrónicos como transistores, diodos y celdas solares. Una de las razones de su versatilidad radica en su bandgap indirecto de aproximadamente 1.1 eV [1,8,10], valor que le confiere una excelente estabilidad térmica y un bajo nivel de corriente de fuga en los dispositivos electrónicos. Además, por tratarse de un elemento del grupo IV con cuatro electrones de valencia, el silicio puede ser dopado mediante la introducción de impurezas provenientes de elementos de los grupos aledaños —principalmente boro (grupo III) y fósforo (grupo V)— lo que permite modificar sus propiedades eléctricas y controlar de manera precisa su conductividad. Este proceso de dopaje, más que depender de su estructura cristalina tipo diamante, se fundamenta en la compatibilidad electrónica entre el número de electrones de valencia del Si y el de los elementos aceptores o donadores. Gracias a esta versatilidad, el Si puede comportarse tanto como un aislante como un conductor, aspecto esencial en el desarrollo de la microelectrónica avanzada, donde se incluyen microprocesadores y circuitos integrados (IC), imprescindibles para computadoras y teléfonos inteligentes.

Otro campo destacado del Si es la producción de celdas fotovoltaicas, donde este material aprovecha la luz solar para generar electricidad. Esta aplicación es particularmente relevante en el marco de la energía renovable, ya que permite un uso eficiente de la radiación solar y apoya la transición global hacia fuentes de energía más sostenibles. De esta manera, el Si —junto con su óxido— conserva su posición como elemento esencial tanto en la electrónica convencional como en la búsqueda de soluciones energéticas limpias y de alto rendimiento.

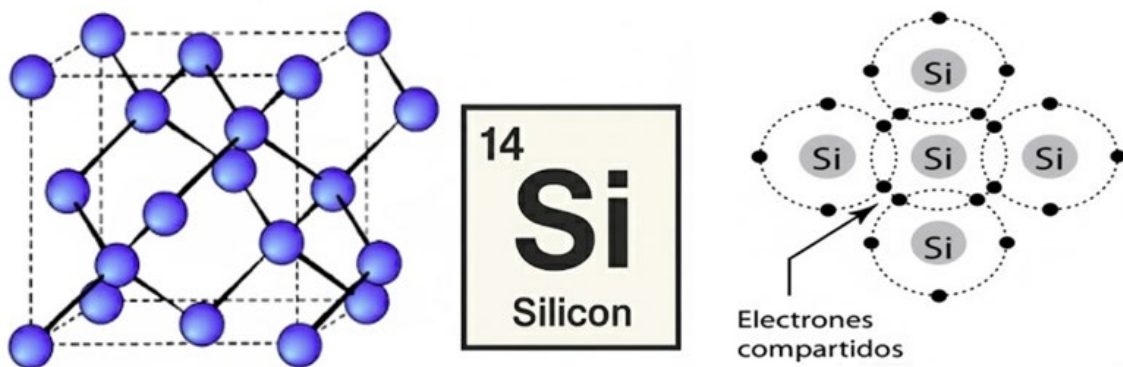


Figura 1.2. Representación del Si: estructura cristalina, símbolo químico y esquema de enlaces covalentes con electrones compartidos.

En su forma cristalina, el Si exhibe una estructura similar a la del diamante, con átomos organizados de manera altamente ordenada y enlazados covalentemente gracias a sus cuatro electrones de valencia (**Figura 1.2**). Esta configuración estable a temperatura ambiente lo hace menos susceptible a la degradación por humedad o ácidos, prolongando su vida útil y optimizando su desempeño en numerosos dispositivos electrónicos [1,8,9]. Tal fiabilidad estructural ha promovido la adopción de obleas de Si como sustrato para dispositivos microelectrónicos, que abarcan desde supercomputadoras hasta electrodomésticos. Además, la posibilidad de ajustar sus propiedades eléctricas mediante dopaje ha permitido optimizar el comportamiento de los dispositivos semiconductores, complementando los avances en miniaturización logrados por las tecnologías de litografía y diseño estructural, como los transistores FinFET.

Un elemento complementario indispensable en estas tecnologías basadas en Si es el óxido de silicio (SiO_2), el cual forma parte integral de la arquitectura de numerosos dispositivos microelectrónicos. También conocido como sílice o dióxido de Si, este compuesto se encuentra abundantemente en la naturaleza —por ejemplo, en minerales como el cuarzo— y se obtiene con alta pureza mediante procesos industriales controlados. A escala atómica, el SiO_2 se organiza en unidades tetraédricas, donde cada átomo de Si está unido covalentemente a cuatro átomos de oxígeno. Estos tetraedros comparten vértices entre sí, generando una red tridimensional continua y estable, cuya relación estequiométrica corresponde a un átomo de Si por cada dos de oxígeno (**Figura 1.3**) [1, 11].

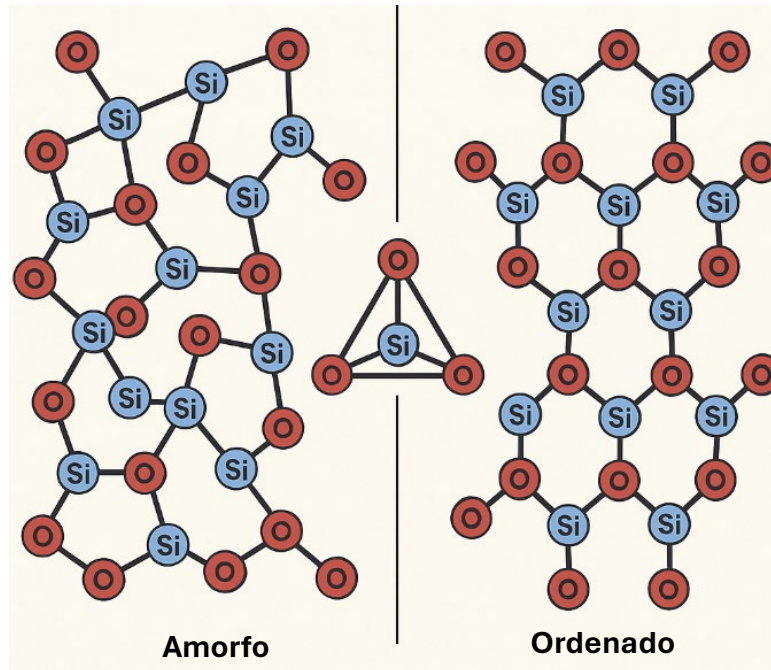


Figura 1.3. Esquema comparativo de redes estructurales basadas en tetraedros SiO_4 , mostrando el enlace entre unidades de Si y oxígeno en configuraciones posibles de materiales amorfos y ordenados.

Según el grado de orden en la disposición de sus átomos, el SiO_2 se presenta en forma cristalina, con patrones periódicos, o amorfa, donde los enlaces conservan la geometría tetraédrica, pero sin simetría global. Esta versatilidad estructural permite adaptar el material a diversas aplicaciones tecnológicas [1,11]. En el campo de la microelectrónica y la ingeniería de semiconductores, el SiO_2 es crucial por sus propiedades dieléctricas, químicas y mecánicas. Se obtiene por oxidación térmica directa del Si o mediante técnicas de depósito, y se emplea como aislante eléctrico, material dieléctrico en dispositivos MOSFET y capa pasivante que protege al Si frente a la humedad y la contaminación. Su excelente compatibilidad estructural con el Si, alta rigidez dieléctrica e inercia química hacen del SiO_2 un material esencial para la fabricación de transistores, memorias, puertas lógicas y circuitos CMOS. Más aún, en tecnologías emergentes se ha explorado el uso de SiO_2 poroso, como el mesoporoso SBA-15, que permite la incorporación de materiales funcionales en su red interna, abriendo nuevas posibilidades para el diseño de sistemas con propiedades ópticas, químicas o estructurales personalizadas a escala nanométrica [1].

Una línea de investigación emergente y altamente prometedora es el desarrollo de Si-NCs, estructuras que, al reducirse a escalas de pocos nanómetros, exhiben efectos de

confinamiento cuántico [1,8]. Esta propiedad permite modificar el bandgap de manera controlada, favoreciendo fenómenos como la emisión de luz visible, ya que la reducción del tamaño de los nanocristales incrementa la energía de la brecha prohibida. En el Si masivo, en cambio, la naturaleza indirecta de su banda reduce significativamente la probabilidad de recombinación radiativa electrón–hueco. Además, cuando estos nanocristales se encuentran embebidos en matrices de SiO₂, ofrecen estabilidad estructural, compatibilidad con tecnologías CMOS y versatilidad funcional en campos como la optoelectrónica, el censado lumínico y la fotónica integrada. Este enfoque representa un cambio de paradigma en la explotación del Si y constituye una frontera activa en la nanotecnología aplicada. En secciones posteriores se abordará con mayor profundidad el diseño, la síntesis y las aplicaciones potenciales de los nanocristales de Si.

1.2.1 Fenómenos cuánticos en nanomateriales de silicio.

Con el objetivo de superar las limitaciones inherentes al uso de Si en su forma masiva, la investigación a escala nanométrica ha emergido como una estrategia clave dentro del campo de la nanotecnología aplicada a semiconductores. Al reducir los materiales a dimensiones del orden de pocos nanómetros, se modifican de manera significativa sus propiedades físicas, electrónicas y ópticas, lo que permite acceder a nuevos regímenes funcionales imposibles de alcanzar en materiales volumétricos [12,13,14]. Esta transformación no solo mejora la eficiencia energética de los dispositivos, sino que habilita avances disruptivos en tecnologías como la conversión fotovoltaica, la iluminación LED, la fotónica integrada y la electrónica de ultra alta densidad.

Uno de los fenómenos más relevantes que surgen a estas escalas es el confinamiento cuántico, el cual convierte las bandas de energía continuas de los sólidos en niveles discretos de energía, otorgando a los Si-NCs propiedades ópticas altamente sintonizables [15,16]. Esta capacidad de modular el bandgap en función del tamaño del nanocristal permite ajustar la emisión de luz a distintas longitudes de onda, haciendo del Si —un material con banda prohibida indirecta en su forma masiva— un candidato viable para aplicaciones optoelectrónicas avanzadas (**Figura 1.4**) [14,17,18,19]. Tecnologías emergentes como

puntos cuánticos, nano-transistores y sensores ópticos dependen críticamente de este tipo de manipulación electrónica a nivel cuántico.

Este efecto, que ocurre cuando el tamaño del nanocrystal cae por debajo del radio de Bohr excitónico del Si (~ 5 nm), restringe el movimiento de los portadores de carga (electrones y huecos) a volúmenes extremadamente pequeños [12,13]. Como resultado, las bandas de valencia y conducción se transforman en niveles de energía discretos, generando un *bandgap* que se amplía a medida que disminuye el tamaño del nanocrystal [16,17]. En la **Figura 1.4** se ilustra este fenómeno, comparando el comportamiento energético del Si en bulto, con bandas continuas, frente a los niveles discretos que surgen en los Si-NCs debido al confinamiento cuántico. Este fenómeno no solo permite controlar de manera precisa la respuesta óptica del material, sino que también posibilita la emisión de luz visible desde el Si, lo cual es inalcanzable en su forma en bulto, ya que la energía de su banda prohibida (≈ 1.1 eV) corresponde a emisión en el infrarrojo, y además su carácter de transición indirecta limita la recombinación radiativa. En este sentido, el confinamiento cuántico convierte al Si en un material optoelectrónicamente activo y adaptable, habilitando su uso en fuentes emisoras, detectores, fotónica integrada y tecnologías de información cuántica.

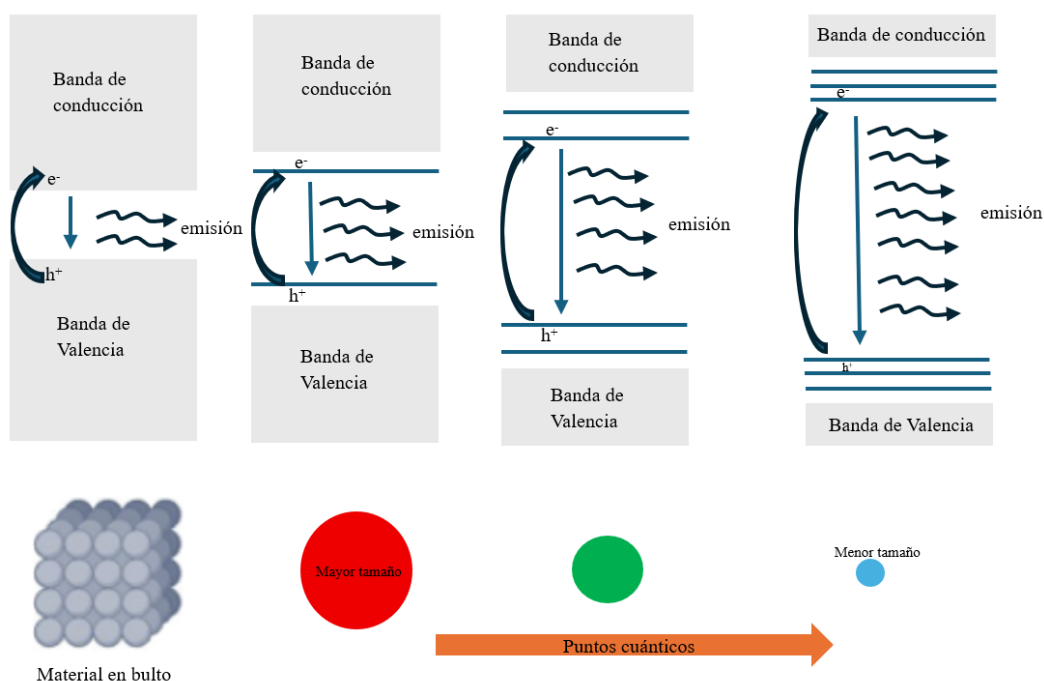


Figura 1.4. Efecto del confinamiento cuántico en Si-NCs comparado con el Si en bulto, mostrando la posibilidad de ajustar el bandgap mediante el tamaño de los nanocristales.

En este contexto, el desarrollo de SRO representa una vía complementaria y altamente prometedora. El SRO permite confinar nanocristales de Si dentro de una matriz dieléctrica de SiO₂ [20,21], proporcionando estabilidad estructural, compatibilidad con tecnologías CMOS y una plataforma ideal para ingeniería óptica y electrónica a escala nanométrica. La posibilidad de incorporar selectivamente átomos dopantes como Er, Eu, Ga o P en la matriz de SRO permite modificar su respuesta óptica y electrónica sin alterar los procesos de fabricación existentes, facilitando su integración en dispositivos funcionales [22,23]. Estos dopantes inducen cambios notables en la intensidad, posición espectral y eficiencia de la emisión luminosa, abriendo nuevas oportunidades para el diseño de fuentes emisoras, memorias ópticas, celdas solares de tercera generación y dispositivos de fotónica integrada [24].

1.3. Óxido de silicio rico en silicio.

Además de su papel como matriz para la incorporación de nanocristales de Si dopados, el SRO ha cobrado relevancia como material funcional autónomo en el ámbito de la ingeniería de materiales y la tecnología de semiconductores. Su característica distintiva es un índice Si:O superior al del SiO₂ estequiométrico, lo que le otorga una red subestequiométrica (SiO_x, con $x < 2$) con propiedades físicas, eléctricas y ópticas intermedias entre un aislante y un semiconductor [15,17,20]. Esta composición única permite ajustar parámetros clave como la constante dieléctrica, la conductividad y la fotoluminiscencia, consolidando al SRO como un candidato versátil para aplicaciones avanzadas, que incluyen memorias resistivas, dispositivos emisores, sensores ópticos y estructuras fotónicas [14,21].

El método de síntesis empleado resulta determinante para definir sus propiedades: técnicas como depósito químico en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés: Chemical Vapor Deposition), depósito por capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés:) o implantación iónica controlada, permiten obtener películas delgadas con diferente grado de orden, densidad, rugosidad superficial y distribución local del Si en exceso [25,26].

Estas variables de fabricación influyen directamente en la formación o inhibición de nanocristales, la presencia de defectos de red y la estabilidad de la emisión óptica [16,18].

Para caracterizar adecuadamente las capas de SRO se emplean herramientas como SEM, elipsometría espectroscópica, microscopía de fuerza atómica (AFM), FTIR, PL y XPS, que permiten analizar desde la microestructura y espesor hasta la composición química local y los mecanismos de emisión óptica [27].

No obstante, el uso del SRO no está exento de desafíos. En sistemas como las memorias no volátiles de múltiples niveles (MLC), se han identificado efectos como la deriva de resistencia (*resistance drift*) y los errores blandos (*soft errors*) [20], que comprometen la retención de datos y la fiabilidad a largo plazo. Estos fenómenos, ligados a la migración de cargas, relajación estructural o inestabilidad de defectos, representan obstáculos críticos que han motivado una intensa investigación enfocada en estabilizar el comportamiento eléctrico del material.

Por otro lado, se deben considerar también las implicaciones ambientales y de sostenibilidad asociadas con la producción y procesamiento del SRO. El consumo energético durante el procesamiento térmico, el uso de precursores reactivos y la gestión de residuos plantean retos tanto económicos como regulatorios que deben atenderse si se busca una adopción industrial escalable.

Las futuras líneas de investigación buscarán mejorar su fiabilidad, integrar nuevas rutas de dopaje y desarrollar arquitecturas híbridas que exploten su versatilidad, contribuyendo así al desarrollo de tecnologías nanoelectrónicas, optoelectrónicas y fotónicas sostenibles.

1.3.1 Estructura, composición y estequiometría variable del SRO

El SRO es un material amorfo cuya composición se representa generalmente como SiO_x , donde x varía típicamente entre $1 < x < 2$. Esta relación subestequiométrica implica un exceso controlado de átomos de Si respecto al oxígeno, a diferencia del SiO_2 estequiométrico ($x=2$). La proporción Si:O no solo determina la densidad y polarizabilidad del material, sino que tiene un impacto directo en sus propiedades electrónicas, ópticas y estructurales [16,17].

Cuando x disminuye, es decir, cuando el contenido de Si libre aumenta, se facilita la formación de clústeres de Si-NCs dentro de la matriz SiO_2 . Estos clústeres se encuentran en

fase amorfa como cristalina, dependiendo de las condiciones de síntesis y del tratamiento térmico. Además, se incrementa la concentración de defectos estructurales, como enlaces Si–Si, vacancias de oxígeno o centros de atrapamiento de carga, que modifican el comportamiento dieléctrico y la respuesta óptica del SRO.

Por otro lado, si x se aproxima a 2, el material se comporta de forma más aislante y su estructura se asemeja al dióxido de silicio amorfo, con enlaces dominantes de tipo Si–O–Si y menor densidad de estados intermedios en la banda prohibida. Esta sintonía composicional permite diseñar películas con propiedades específicas según la aplicación: mayor emisión óptica en regiones con alto contenido de Si, o mejor aislamiento eléctrico en capas con composición cercana a SiO₂. La **Figura 1.5** ilustra esquemáticamente esta evolución estructural. Por esta razón, la caracterización composicional mediante técnicas como XPS y FTIR es esencial para garantizar la reproducibilidad y el rendimiento de las capas de SRO en contextos tecnológicos exigentes.

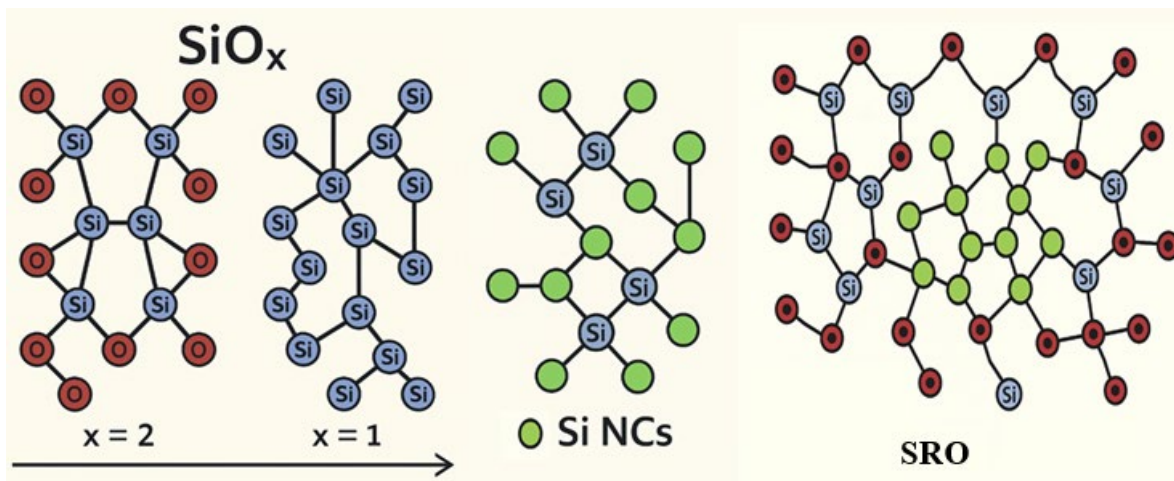


Figura 1.5. Evolución estructural esquemática de SiO_x con diferentes relaciones estequiométricas de oxígeno a Si ($x = O:Si$). Se muestra cómo la variación en la relación x influye en la formación de Si NCs (representados en verde), dentro de una matriz de SiO_x. La imagen ilustra la transición desde una estructura rica en oxígeno ($x = 2$) hacia una con una proporción igual de Si y O ($x = 1$), y finalmente la formación y segregación de Si NCs.

1.3.2 Influencia del dopaje y control de portadores

Las propiedades ópticas y electrónicas del SRO están fuertemente influenciadas por la presencia de defectos estructurales y por el dopaje con elementos seleccionados. Entre los

defectos más relevantes se encuentran vacancias de oxígeno, enlaces sueltos (*dangling bonds*) y centros de defectos no radiativos, los cuales actúan como trampas electrónicas o modifican los estados de energía dentro de la banda prohibida [16,18]. Estos defectos surgen durante el proceso de síntesis o como resultado de tratamientos térmicos posteriores, y afectan tanto la conductividad eléctrica como la eficiencia de emisión luminosa [17], aspectos cruciales para su integración en dispositivos optoelectrónicos y de memoria.

Por otro lado, el dopaje controlado del SRO con átomos o radicales neutros como erbio (Er), Eu, Ga o P permite modular las propiedades electrónicas y ópticas del material sin comprometer su estabilidad estructural [21-23]. La incorporación de estos iones induce nuevos niveles de energía dentro del *bandgap* o altera la densidad de portadores, facilitando procesos de emisión luminosa, almacenamiento de carga o transporte electrónico. En particular, los átomos lantánidos como el Eu o el Er han demostrado potenciar la fotoluminiscencia del SRO mediante transiciones intra-configuracionales [20], mientras que elementos como Ga logran estabilizar la red amorfa y favorecer la formación de centros emisores eficientes [21].

La manipulación combinada de defectos y dopantes en el SRO ofrece, por tanto, una herramienta poderosa para el diseño de materiales funcionales avanzados, donde se busca optimizar tanto el rendimiento óptico como la viabilidad de integración en tecnologías CMOS y dispositivos nanoestructurados de nueva generación.

1.3.3 Propiedades ópticas y electrónicas

El SRO exhibe propiedades ópticas y electrónicas distintivas que dependen estrechamente de su composición elemental y de la forma en que los átomos de Si y oxígeno se organizan en la matriz amorfa. A diferencia del SiO₂ estequiométrico, el SRO contiene un exceso de átomos de Si que modifican sustancialmente su comportamiento electrónico, generando nuevos estados localizados dentro de la banda prohibida y facilitando procesos ópticamente activos [16,17].

Desde el punto de vista óptico, el SRO puro emite fotoluminiscencia en el rango visible, especialmente tras tratamientos térmicos que inducen la aparición de centros

emisores relacionados con defectos estructurales [18]. Entre los defectos más relevantes se encuentran los centros de huecos de oxígeno no enlazado (NBOHC), los enlaces colgantes de Si ($\equiv\text{Si}\cdot$, conocidos como Pb centers), las vacancias de oxígeno ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$), y los clústeres subestequiométricos de Si (SiO_x con $1 < x < 2$). Estos centros generan transiciones electrónicas entre niveles discretos dentro del bandgap, dando lugar a una emisión ancha y espectralmente desordenada, característica de materiales amorfos (**Figura 1.6**). Este tipo de emisión se asocia a una amplia distribución de estados electrónicos localizados y de defectos estructurales, los cuales contribuyen a la diversidad de energías de recombinación observadas. La intensidad, anchura y posición espectral de esta emisión se modulan mediante el ajuste de la relación Si:O, la temperatura de recocido y la atmósfera de tratamiento [22].

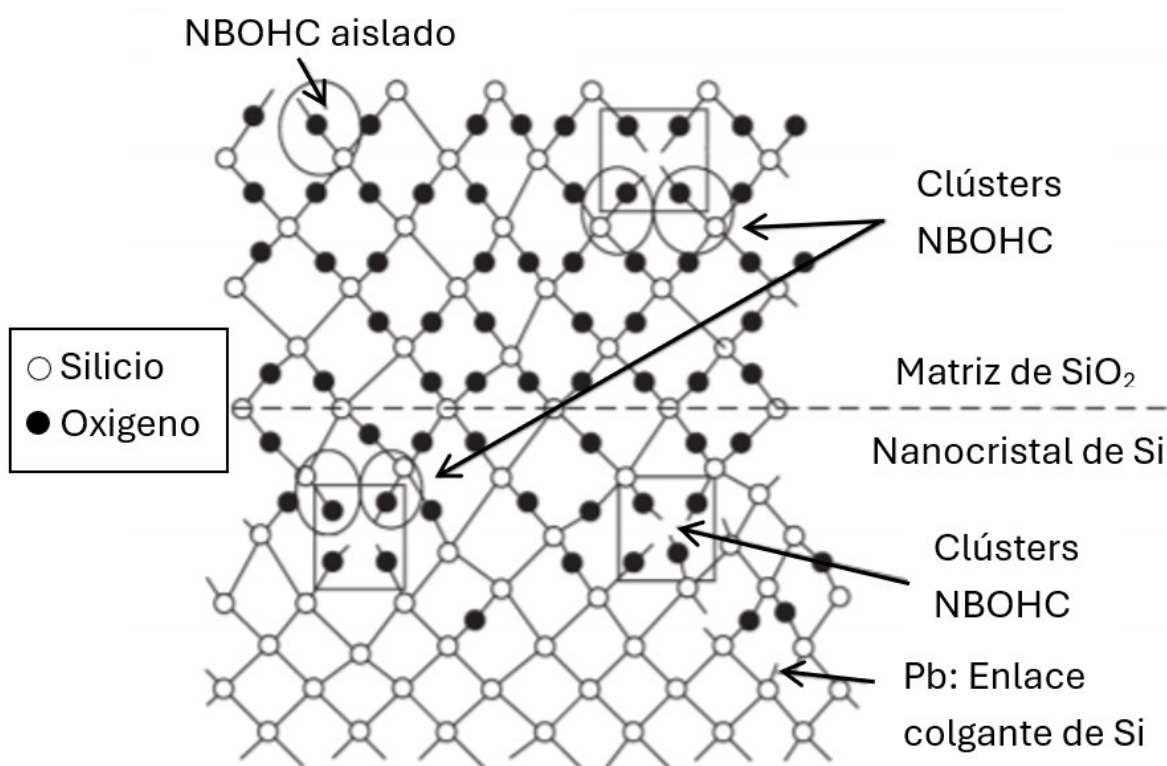


Figura 1.6. Esquema estructural de un sistema SRO con nanocristales de Si, mostrando enlaces colgantes (Pb), centros NBOHC y clústeres de Si incrustados en la matriz.

A nivel electrónico, el exceso de Si favorece la aparición de una densidad de estados localizada que permite mecanismos de conducción no convencionales como el salto entre estados (*hopping*) o conducción por tuneo asistido por trampa, particularmente a escalas

nanométricas [17]. La presencia simultánea de Si-NCs embebidos en la matriz y defectos estructurales permite un equilibrio entre confinamiento cuántico y transporte de carga, haciendo al SRO funcional tanto como aislante modificado como material activo [14].

El cambio de la estructura del SRO mediante dopaje o tratamientos térmicos controlados, optimiza el balance entre orden y desorden, favoreciendo la nucleación de nanofases cristalinas de Si dentro de la red amorfa. Esta transición estructural mejora la eficiencia de recombinación radiativa al reducir los centros de recombinación no radiativos, lo que se traduce en un mayor rendimiento fotoluminiscente [20]. Como resultado, el SRO se consolida como un material clave para el desarrollo de emisores ópticos, memorias no volátiles, sensores integrados y componentes fotónicos de próxima generación.

1.3.4 Métodos de obtención y control composicional

La obtención de SRO requiere técnicas de síntesis que permitan un control preciso sobre la relación atómica entre Si y oxígeno, ya que dicha proporción determina en gran medida las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales del material [15,17]. Las técnicas de depósito en fase vapor se han consolidado como las más efectivas para producir películas delgadas de SRO con alta uniformidad y reproducibilidad [28].

Entre los métodos más empleados destacan el método CVD [26], que permite el crecimiento controlado de capas de SRO con buena adherencia al sustrato y compatibilidad con procesos de microfabricación CMOS. Sin embargo, el control exacto del contenido de Si en la matriz resultan limitado por la naturaleza continua del proceso.

El crecimiento de películas de SRO por CVD se lleva a cabo en diferentes configuraciones, tales como:

- **CVD térmico:** que emplea temperaturas elevadas para inducir la descomposición de precursores gaseosos sobre el sustrato, favoreciendo la formación de películas densas y homogéneas.
- **PECVD:** que permite reducir la temperatura de proceso gracias a la activación de especies reactivas mediante un plasma, lo cual resulta ideal para sustratos sensibles al calor y para mantener compatibilidad con tecnologías CMOS.

- **HWCVD:** utiliza un filamento metálico calentado resistivamente para descomponer los precursores en fase gaseosa, generando radicales altamente reactivos que promueven el crecimiento de películas con una mayor incorporación de Si y un mejor control de la estequiometría [25]. Este mismo tipo de control también se logra mediante otras variantes del CVD, como LPCVD o PECVD, ajustando la relación de los gases precursores.

El CVD ofrece ventajas clave como una adecuada uniformidad en áreas extensas, elevada velocidad de depósito y escalabilidad industrial [28], además de permitir una amplia gama de configuraciones en cuanto a precursores, temperatura y presión. En el caso del SRO, este método permite ajustar finamente el contenido de Si excedente, expresado a través del parámetro x en la fórmula SiO_x , donde valores de $x < 2$ indican una relación subestequiométrica y, por tanto, un exceso de Si. Este ajuste repercute directamente en la formación de centros ópticamente activos o incluso en la nucleación controlada de nanocristales de Si tras tratamientos térmicos posteriores [16,18].

La calidad y funcionalidad del SRO dependen de diversos parámetros de depósito, como la temperatura del sustrato, la relación de flujo de gases reactivos (por ejemplo, SiH_4 y N_2O), la presión de cámara y el tiempo de exposición. Variaciones sutiles en estos factores alteran de forma significativa la densidad de enlaces Si-Si, la porosidad, la rugosidad superficial y la distribución de defectos, todos ellos determinantes para el comportamiento óptico y eléctrico del material [27]. Además, estudios experimentales han demostrado que las capas de SRO depositadas por CVD alcanzan características de capacitancia-voltaje (C-V) mejoradas [20], una mayor estabilidad en dispositivos tipo memoria y una excelente integración con procesos estándar de microfabricación. En conjunto, la flexibilidad, compatibilidad tecnológica y capacidad de ingeniería de propiedades posicionan al CVD como la técnica más sólida para la producción de SRO con potencial en aplicaciones como fotónica, sensores, memorias no volátiles y emisores de luz integrados [19].

1.4 Deposición química asistida por filamento caliente

La técnica de HWCVD constituye una técnica eficaz y ampliamente explorada para la síntesis de películas delgadas, especialmente para el SRO [25,26]. Esta técnica se basa en el uso de un filamento de materiales con alto punto de fusión (como tungsteno o tantalio), el cual se calienta a temperaturas que superan los 1800 °C, generando radicales activos a partir de gases precursores que luego se depositan sobre un sustrato.

El fundamento operativo del HWCVD radica en la disociación térmica directa de las moléculas precursoras —como el silano (SiH_4) u otros compuestos que contienen Si— en especies reactivas mediante un filamento incandescente [29]. En este proceso, el hidrógeno molecular actúa como gas auxiliar, favoreciendo la reducción de impurezas y la activación de la superficie del sustrato. Dicho filamento no interactúa físicamente con el sustrato, lo que permite un control más preciso del proceso y reduce riesgos de contaminación.

La técnica fue introducida por primera vez en 1979 por Weisman con el objetivo de fabricar películas de Si amorfo hidrogenado (a-Si:H) [25,26], obteniendo tasas de depósito significativamente superiores a las de otros métodos convencionales. Aunque inicialmente existía incertidumbre respecto a si la catálisis ocurría efectivamente en el filamento, con el tiempo se consolidó su viabilidad y eficiencia, dando paso a una adopción creciente en aplicaciones relacionadas con materiales semiconductores y películas ópticamente activas.

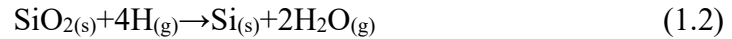
1.4.1 Mecanismo de reacción y formación de especies volátiles

Uno de los aspectos distintivos del HWCVD es su capacidad para generar especies como SiH_x y SiO , que resultan fundamentales para la formación de SRO [16,28]. Cuando se introduce hidrógeno molecular en la cámara de depósito, este se descompone al entrar en contacto con el filamento caliente, produciendo hidrógeno atómico (H). Esta especie atómica ataca materiales sólidos como cuarzo, silicio puro o SBA-15, liberando precursores volátiles a través de reacciones tales como:

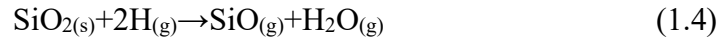
- **Decapado de silicio:**



- **Reducción térmica del dióxido de silicio:**



- **Formación de especies mixtas de silicio-oxígeno:**



Cabe resaltar que solo aquellas especies con $x=3$ o 4 en SiH_x poseen suficiente volatilidad como para contribuir efectivamente al depósito [29], siendo cruciales en la etapa de crecimiento del SRO sobre el sustrato.

1.4.2 Variables del proceso y consideraciones técnicas

El comportamiento y calidad del depósito en HWCVD dependen de una cuidadosa regulación de varios factores operativos [26,28]:

- **Temperatura del filamento:** Afecta directamente la eficiencia en la ruptura molecular. Una temperatura insuficiente limita la generación de radicales, mientras que una excesiva induce la formación de subproductos no deseados.
- **Presión en la cámara:** Se utiliza generalmente una presión intermedia, que varía desde el rango de los 60Torr hasta presiones cercanas a la atmosférica, dependiendo del diseño del reactor y del flujo de gases precursores.
- **Flujo de gases:** Determina la disponibilidad de materia prima para la deposición. Debe ajustarse proporcionalmente al área efectiva del filamento cuando se escala el sistema.
- **Temperatura del sustrato:** A pesar de la elevada temperatura del filamento, el sustrato se mantiene a temperaturas moderadas (200–800 °C), lo que permite trabajar con materiales sensibles al calor sin comprometer su integridad.

- **Distancia filamento-sustrato:** Este parámetro es esencial para asegurar que los radicales lleguen con la energía cinética óptima, minimizando defectos o impactos destructivos sobre la superficie en formación.

1.4.3 Ventajas, limitaciones y zonas de reacción

El HWCVD utiliza radicales térmicamente generados, lo que conduce a superficies más suaves y menos defectuosas, además, este método ofrece ventajas como:

- Mayor tasa de depósito sin comprometer la calidad estructural.
- Compatibilidad con diversos tipos de sustratos.
- Posibilidad de escalar el proceso simplemente ampliando la longitud o cantidad de filamentos.
- Control efectivo sobre la estequiometría y morfología del material depositado.

En el contexto de depósito del SRO, esta técnica resulta particularmente útil cuando se emplean fuentes sólidas como SBA-15, ya que el hidrógeno atómico generado permite extraer átomos de Si y oxígeno directamente del sólido, formando precursores reactivos que se depositan y condensan sobre el sustrato. Esto hace posible obtener películas con relación Si:O ajustable, lo cual es crucial para controlar sus propiedades electrónicas y ópticas [20].

El sistema de HWCVD empleado cuenta con una zona activa donde convergen tres elementos esenciales para la generación y transporte de especies reactivas [25]: el filamento de tungsteno, la pastilla de SBA-15 y el sustrato de depósito. La disposición de estos componentes dentro del reactor se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.7.

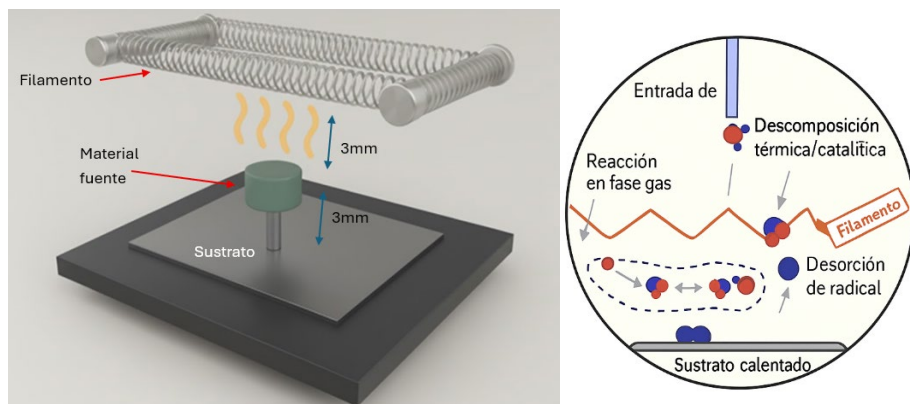


Figura 1.7. Diagrama y mecanismos en la zona de reacción durante la deposición de películas por HWCVD con precursores sólidos.

En la parte superior de la cámara se ubica el filamento de tungsteno, el cual se calienta resistivamente hasta alcanzar temperaturas cercanas a los 2000 °C, suficientes para inducir la disociación del hidrógeno molecular (H_2) en hidrógeno atómico (H) [30]. Este hidrógeno monoatómico cumple una doble función: (i) actúa como agente decapante sobre la superficie sólida del SBA-15, promoviendo la liberación de radicales de Si y O [30,31]; y (ii) favorece la formación de especies precursoras volátiles tales como SiH_x y SiO , indispensables en la etapa de deposición (Figura 1.7) [16,26].

Debajo del filamento, a una distancia ajustable de aproximadamente 3 mm, se coloca la pastilla reactante de SBA-15, que actúa como fuente sólida. La interacción directa del H atómico con esta pastilla induce reacciones de decapado superficial que liberan especies volátiles de Si e hidrógeno (como SiH_x y SiO_xHy) hacia la fase gaseosa. Estas especies, transportadas por el flujo de hidrógeno, se dirigen al sustrato donde finalmente se condensan y forman la película delgada de SRO.

Finalmente, en la parte inferior de la zona de reacción se encuentra el sustrato, sobre el cual se lleva a cabo el crecimiento de la película delgada. El filamento, además de generar las especies reactivas, también sirve como fuente de calor radiativo, incrementando la temperatura del sustrato durante el proceso de deposición [25]. La temperatura efectiva del sustrato se ajusta indirectamente mediante la modificación de la distancia filamento-sustrato, siendo menor a medida que dicha distancia aumenta. Esta configuración permite controlar el régimen térmico del proceso sin necesidad de calentar el sustrato por medios externos.

Es importante señalar que el sistema cuenta con un termopar ubicado debajo del sustrato, el cual proporciona una lectura estimada de la temperatura. Sin embargo, debido al gradiente térmico inducido por la radiación directa del filamento, la temperatura real en la superficie superior del sustrato es notablemente mayor a la registrada por el sensor, lo que debe considerarse al interpretar los parámetros del proceso.

Esta configuración en tres niveles asegura una interacción eficiente entre los precursores gaseosos, la fuente sólida y la superficie de depósito [28,31], permitiendo el crecimiento controlado de películas de SRO con propiedades ajustables mediante la modificación precisa de las condiciones geométricas y térmicas del sistema.

1.5 Materiales fuente para el depósito de SRO

La elección del material fuente es un factor clave en la síntesis de películas delgadas de SRO mediante la técnica HWCVD. Este parámetro influye directamente en la eficiencia del proceso de decaído térmico [25,26], así como en la calidad estructural, composicional y óptica de las películas resultantes.

Anteriormente, se han empleado fuentes sólidas como SiP y SiO₂ [28,29]. El SiP presenta la ventaja de liberar principalmente especies ricas en silicio, como los radicales volátiles SiH_x, esenciales para obtener películas con alto contenido de Si. No obstante, su estructura compacta y su baja área superficial limitan la generación eficiente de estos radicales, lo que se traduce en tasas de crecimiento reducidas y una posible falta de homogeneidad en las películas obtenidas.

El cuarzo, en cambio, favorece la formación de una mezcla de especies SiH_x y SiO_x, aportando mayor contenido de oxígeno a la fase gaseosa [16]. Sin embargo, su alta estabilidad química dificulta el ataque por hidrógeno atómico, lo que reduce la eficiencia del decaído térmico y complica el control de la proporción Si:O en el material depositado. Además, tanto el cuarzo como el SiP presentan una limitación importante: su naturaleza compacta y química inerte los hace poco adecuados para ser impurificados o funcionalizados con otros elementos [28], restringiendo así su uso en la obtención controlada de películas de SRO dopadas.

Ante estas limitaciones, el uso de materiales mesoporosos como fuentes reactivas ha cobrado interés en los últimos años [31,32]. Estos materiales, al poseer una alta área superficial y una red porosa ordenada, mejoran significativamente la eficiencia del decapado y la generación de radicales reactivos. Además, su estructura permite un acceso más uniforme del hidrógeno atómico a la superficie reactiva, favoreciendo una liberación más controlada y eficiente de las especies precursoras.

En este contexto, en el presente trabajo se empleará SBA-15 como material fuente sólido para la obtención de películas de SRO [31,32]. El SBA-15 es un material mesoporoso ordenado cuya elevada área superficial optimiza la interacción con el hidrógeno monoatómico generado por el filamento, facilitando así el desprendimiento de especies volátiles de Si^{4+} , Eu^{3+} , O^{2-} y Ga^{3+} , las cuales se depositan en forma de átomos o radicales neutros para formar películas de SRO dopadas [33].

1.6 Materiales mesoporosos y el papel del SBA-15

Los materiales porosos son sistemas sólidos que contienen una red tridimensional de vacíos internos distribuidos dentro de una matriz continua. Esta red de vacíos, conocida como porosidad, presenta diferentes grados de interconectividad, disposición geométrica y distribución de tamaño, según el método de síntesis y la naturaleza del precursor utilizado. La presencia de esta porosidad confiere al material propiedades particulares, como una alta relación área-superficie-volumen, capacidad de adsorción y accesibilidad para el transporte de moléculas o iones, lo que los convierte en componentes clave en múltiples aplicaciones, desde catálisis heterogénea hasta almacenamiento energético y optoelectrónica [33,34].

Una forma habitual de clasificar estos materiales se basa en el tamaño de sus poros, de acuerdo con la norma *IUPAC* [34,36]:

- **Microporos:** poros con diámetros menores a 2 nm.
- **Mesoporos:** poros que oscilan entre 2 y 50 nm.
- **Macroporos:** poros con diámetros mayores a 50 nm.

Además del tamaño, también es importante distinguir entre dos tipos de estructuras que conforman la porosidad (**Figura 1.8**):

- Las **cavidades internas** (espacios cerrados o semicerrados donde ocurren acumulación o adsorción de moléculas).
- Y los **canales o cuellos de poro**, que sirven como rutas de comunicación entre estas cavidades o con el exterior del sólido.

Estas características estructurales influyen notablemente en la difusión molecular, la accesibilidad de reactivos, la funcionalización superficial y el confinamiento cuántico en aplicaciones electrónicas u ópticas [33,35].

Por ejemplo, en materiales mesoporosos ordenados como el SBA-15, se observa una red altamente regular de canales cilíndricos dispuestos en estructuras hexagonales, lo cual favorece tanto el control de la difusión como la incorporación dirigida de átomos o compuestos dopantes en su interior. Esta cualidad ha motivado su creciente interés en campos como la síntesis de películas delgadas dopadas por métodos asistidos por hidrógeno, como el HWCVD.

La representación esquemática de la arquitectura porosa, que incluye secciones transversales y modelos de cavidades conectadas por canales, resulta esencial para comprender cómo interactúan las fases sólidas y vacías dentro del material [31]. Esta visualización es especialmente útil al analizar fenómenos como la adsorción selectiva, la infiltración de precursores o la transferencia de calor y masa en procesos de depósito químico.

En esta tesis, el análisis y aprovechamiento de este tipo de materiales se centrará en su función como precursores sólidos para la obtención de películas delgadas de SRO [33,35], haciendo énfasis en su capacidad para ser funcionalizados con impurificantes metálicos. Su morfología interna y alta área superficial no solo favorecen la reactividad superficial, sino que también permiten un control más preciso sobre la composición de las especies liberadas durante el decaído térmico, lo cual es clave para lograr películas homogéneas y funcionales en aplicaciones optoelectrónicas avanzadas.

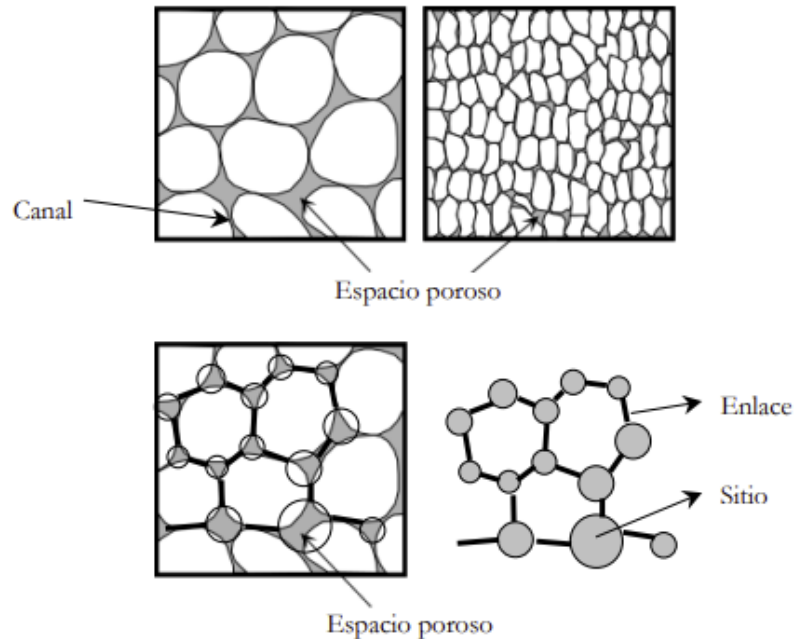


Figura 1.8. Representación esquemática del espacio poroso mediante sitios y enlaces. Nota. Adaptado de *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte* (p. 10), por R. H. López, 2004, Universidad Nacional de San Luis.

1.6.1 Interacciones existentes en la formación de materiales mesoporosos

Durante la síntesis de materiales mesoporosos ordenados, el control preciso de las interacciones fisicoquímicas entre los componentes orgánicos e inorgánicos resulta esencial para definir la organización estructural del sólido resultante [31,33,35]. Este proceso de autoensamblaje, altamente sensible a las condiciones experimentales como el pH, la fuerza iónica y la concentración relativa de los reactivos, se ve determinado principalmente por la naturaleza química de los precursores inorgánicos, el tipo y carga del surfactante, así como por el medio de reacción empleado. Dichos factores influyen de manera decisiva en la organización de la red de poros, el tipo de simetría que se alcanza y la morfología final del material mesoporoso.

En particular, dentro del enfoque basado en el mecanismo de cristal líquido, la densidad de carga de las especies inorgánicas “típicamente derivados de sílice” condiciona tanto el número de moléculas de surfactante que adsorbe como la orientación de sus grupos

polares en la interfaz micelar. Dependiendo de la carga de las especies silíceas, establece distintos tipos de interacciones entre surfactantes y precursores [31,35]: desde atracciones iónicas directas hasta asociaciones mediadas por contraiones, lo que a su vez determina la arquitectura de la estructura mesoporosa final. Así, la formación de fases ordenadas como hexagonales, cúbicas o laminares depende de la eficiencia con la que se autoorganizan los bloques estructurales iniciales.

Estas interacciones se agrupan generalmente en tres clases principales:

- **Interacciones inorgánico-orgánico:** donde las especies silíceas (generalmente aniónicas o catiónicas según el pH del medio) interactúan con la cabeza polar del surfactante.
- **Interacciones orgánico-orgánico:** que controlan el empaquetamiento lateral de las colas hidrocarbonadas del surfactante y, por ende, determinan la curvatura de las micelas y el tipo de orden que alcanzan.
- **Interacciones inorgánico-inorgánico:** responsables de la polimerización y condensación de los bloques de sílice alrededor de las plantillas micelares, dando lugar a una red sólida continua.

Estos procesos se visualizan de manera esquemática en la **Figura 1.9**, donde se representa la secuencia completa del autoensamblaje cooperativo [31,33]. Inicialmente, micelas formadas por surfactantes interactúan con especies moleculares inorgánicas presentes en solución. Posteriormente, ocurre una nucleación cooperativa en la que ambos componentes se organizan mutuamente, guiados por afinidades electrostáticas o interacciones de Van der Waals. A medida que la organización progresa, se establecen estructuras tipo cristal líquido en las que las micelas actúan como plantillas supramoleculares. Finalmente, se lleva a cabo la polimerización inorgánica y la condensación de las especies silíceas alrededor de la plantilla orgánica, consolidando una estructura mesoporosa tridimensional. La figura también ilustra que, dependiendo del grado de organización alcanzado, obtiene tanto redes altamente ordenadas como configuraciones menos estructuradas.

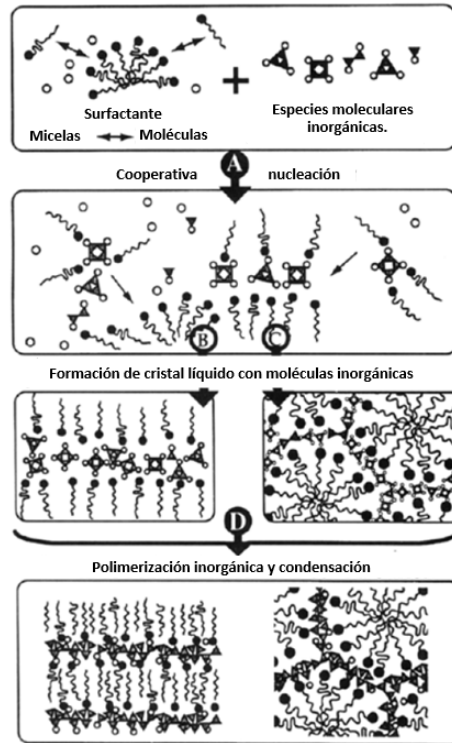


Figura 1.9. Mecanismo esquemático de formación de estructuras mesoporosas a partir de surfactantes y especies inorgánicas mediante nucleación cooperativa, autoensamble y posterior polimerización-condensación.

Dependiendo de la carga neta de las especies en solución y del pH del medio, se han identificado distintos mecanismos de asociación entre surfactante (S) y precursor inorgánico (I) (**Figura 1.10**) [30,34]:

- **Tipo S^+I^- :** Esta ruta, de naturaleza electrostática, ocurre entre surfactantes catiónicos como las sales de amonio cuaternario y especies silíceas aniónicas. Es el caso típico de síntesis en medio básico, donde los iones silicato actúan como nucleófilos.
- **Tipo S^-I^+ :** En condiciones ácidas ($pH < 2$), las especies de sílice adquieren carga positiva. Bajo estas condiciones, se emplean surfactantes aniónicos como fosfatos o sulfonatos, facilitando la formación de redes ordenadas mediante enlaces de atracción entre polos opuestos.
- **Tipo $S^+X^-I^+$ o $S^-M^+I^-$:** Este tipo de interacción involucra contraiones que median entre cargas del mismo signo (ya sea positivo o negativo), permitiendo la formación estable de estructuras híbridas. Por ejemplo, los haluros (X^-) o cationes metálicos

(M^+) se posicionan entre las especies cargadas para minimizar la repulsión electrostática y estabilizar el autoensamblaje.

El equilibrio entre estas interacciones define el ensamblaje supramolecular del sistema y, por consiguiente, la periodicidad y la estabilidad de los poros formados. La correcta elección del sistema surfactante-precursor, así como del entorno químico (pH, fuerza iónica, temperatura), permite obtener una amplia variedad de morfologías mesoporosas hexagonales, cúbicas o laminares adaptadas a diferentes aplicaciones (**Figura 1.10**).

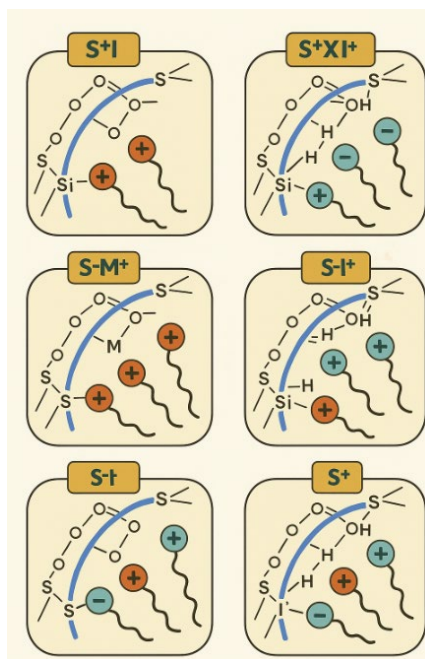


Figura 1.10. Representación esquemática de los mecanismos de interacción entre surfactantes y precursores inorgánicos durante la síntesis de sílice mesoporosa. Las rutas más efectivas incluyen contraiones estabilizadores que favorecen el autoensamblaje dirigido.

Con el paso del tiempo, se han desarrollado múltiples estrategias de síntesis para obtener sílice mesoporosa con características específicas [31,33]. Cada enfoque implica variaciones en el tipo de surfactante, fuente silíceo o aditivos, lo que da lugar a diferencias sustanciales en la forma, tamaño de poro, área superficial y conectividad de la red. En la Tabla 1.1, se presenta un resumen de los materiales más representativos y los mecanismos de formación asociados a cada uno, así como el tipo de ordenamiento poroso logrado.

Tabla 1.1 Características de algunas estructuras mesoporosas.

Material	Estructura	Mecanismo	Tipo de poro
FSM-16	Hexagonal plana	A partir de kanemita	Canales
MCM-41	Hexagonal plana	S ⁺ I ⁻	Canales
MCM-48	Cubica bicontinua	S ⁺ I ⁻	Canales
MCM-50	Laminar	S ⁺ I ⁻	Bicapa
HMS	Hex.desordenado	S ⁰ I ⁰	Canales
SBA-1	Cubica	S ⁺ X ⁺ I ⁺	2 cavidades
SBA-2	Hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻ geminal	Cavidades/canales
SBA-3	Hexagonal plana	S ⁺ X ⁺ I ⁺	Canales
SBA-6	Hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻	2 cavidades
SBA-12	Hexagonal 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁺ I ⁺	Cavidad/canales
SBA-15	Hexagonal plana	N ⁰ H ⁺ X ⁺ I ⁺	Canales
SBA-16	Cubica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁺ I ⁺	Cavidad/canales

1.7 SBA-15

El SBA-15 es un material de sílice mesoporosa altamente ordenado que pertenece al grupo espacial p6mm, caracterizado por una estructura hexagonal en dos dimensiones y canales paralelos uniformes. Este material destaca por su espacio interplanar característico (d100), con diámetros de poro que se ajusta en un amplio rango, desde 4 hasta 30 nm, así como por un elevado volumen poroso, que alcanzan hasta 2.5 cm³/g [31,35].

Su síntesis se realiza en medio ácido, generalmente a temperaturas moderadas entre 35 y 80 °C, condiciones que favorecen la formación de paredes gruesas y homogéneas con espesores entre 3 y 8 nm. Gracias a este entorno de síntesis controlado, el SBA-15 desarrolla una distribución muy estrecha de tamaños de poro en la región mesoporosa, permitiendo aplicaciones que requieren un control preciso de la porosidad (**Figura 1.11**) [31,35].

Una de sus propiedades más notables es su alta superficie específica, que oscila entre 1000 y 1500 m²/g, junto con una notable actividad química superficial. Esto lo convierte en

una plataforma versátil para aplicaciones en catálisis, adsorción, soporte de metales o funcionalización con especies dopantes [33], como se abordó en las secciones anteriores.

En la **Figura 1.11** se esquematiza el proceso general de síntesis del SBA-15 mediante el mecanismo $S^0H^+X^-I^+$, en el cual un surfactante tribloque (Pluronic P123) autoensambla en solución formando micelas. Estas micelas actúan como plantilla orgánica alrededor de la cual se condensa el precursor inorgánico de sílice bajo condiciones ácidas. Durante esta etapa, la interacción electrostática entre el grupo oxo del silicato (I^+), el contraión (X^-) y la cabeza polar del surfactante neutro (S^0) dirige la formación ordenada de la red mesoporosa [30]. Finalmente, mediante un proceso de calcinación térmica, el surfactante es eliminado de manera controlada, dando lugar a un sólido mesoporoso con canales bien definidos y completamente accesibles, sin comprometer la integridad estructural del material [35].

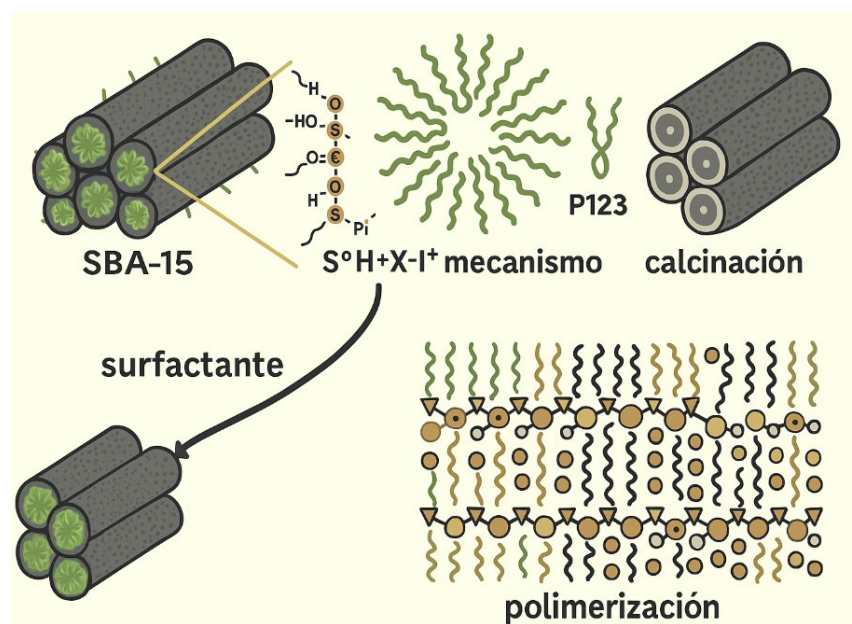


Figura 1.11. Diagrama de formación de SBA-15.

1.7.1 Surfactante pluronic P123

El surfactante Pluronic P123 desempeña un papel fundamental en la síntesis del material mesoporoso ordenado SBA-15, actuando como agente estructurante en condiciones ácidas. Se trata de un copolímero tribloque no iónico (**Figura 1.12**), perteneciente a la familia de los poli(óxidos de alquileo), con la fórmula general $EO_pPO_mEO_p$, donde EO representa óxido de etileno y PO óxido de propileno. En el caso específico del Pluronic P123, su

composición EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀ le confiere propiedades anfífilas bien definidas: los segmentos externos de EO son hidrofílicos, mientras que el bloque central de PO es predominantemente hidrofóbico. Esta arquitectura molecular favorece la autoorganización en soluciones acuosas mediante la formación de micelas esféricas o cilíndricas, dependiendo de la concentración y la temperatura del sistema [30,32,34].

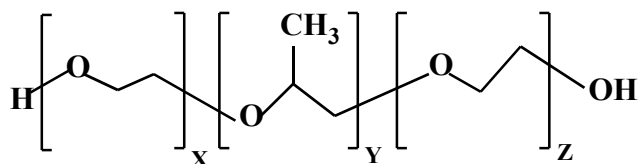


Figura 1.12. Fórmula lineal del Pluronic P123 ($X=\text{EO}_{20}$, $Y=\text{PO}_{70}$, $Z=\text{EO}_{20}$).

Durante el proceso de síntesis de SBA-15, el Pluronic P123 se disuelve en medio acuoso junto con el precursor de sílice (usualmente TEOS, tetraetilortosilicato). A medida que se ajustan parámetros clave como el pH, la temperatura y la concentración del surfactante, las moléculas de P123 se agrupan en micelas, cuyo núcleo hidrofóbico se estabiliza mediante interacciones con las especies de sílice, mientras que la corona hidrofílica de EO interactúa con el medio. Estas micelas sirven como plantillas alrededor de las cuales se condensa la sílice, guiando así la formación de canales mesoporosos hexagonales altamente organizados.

El valor del pH durante la síntesis influye profundamente en la naturaleza de las interacciones entre las especies inorgánicas y el surfactante. Cuando el pH es inferior al punto isoeléctrico de la sílice ($\approx \text{pH } 2$), las especies silíceas predominantes poseen carga positiva (I^+), lo que favorece su asociación con los grupos EO mediante puentes de hidrógeno, probablemente mediados por iones H_3O^+ o grupos OH^- presentes en las cadenas del surfactante. Este mecanismo de interacción, descrito como $\text{S}^0\text{H}^+\text{X}^-\text{I}^+$, contribuye a una organización ordenada y estable del sistema mesoporoso.

A medida que el pH se aproxima al punto isoeléctrico, las especies de sílice tienden a ser neutras, manteniéndose las interacciones a través de enlaces por puentes de hidrógeno ($\text{S}^0\text{H}+\text{X}-\text{I}^0$). Sin embargo, cuando el medio se vuelve más básico ($\text{pH} > 2$), las especies inorgánicas adquieren carga negativa parcial (I^-), lo cual disminuye la afinidad con el surfactante neutro y conduce a una estructuración menos ordenada.

Estas transiciones en el comportamiento del sistema, determinadas por el pH, permiten comprender cómo se estabilizan o se pierden las interacciones específicas entre los bloques poliméricos y las especies de sílice. En la **Figura 1.13** se representa gráficamente esta relación entre las condiciones de síntesis y la organización estructural resultante, evidenciando el papel del Pluronic P123 en la formación controlada del SBA-15 bajo distintas condiciones de carga superficial [31,33,35].

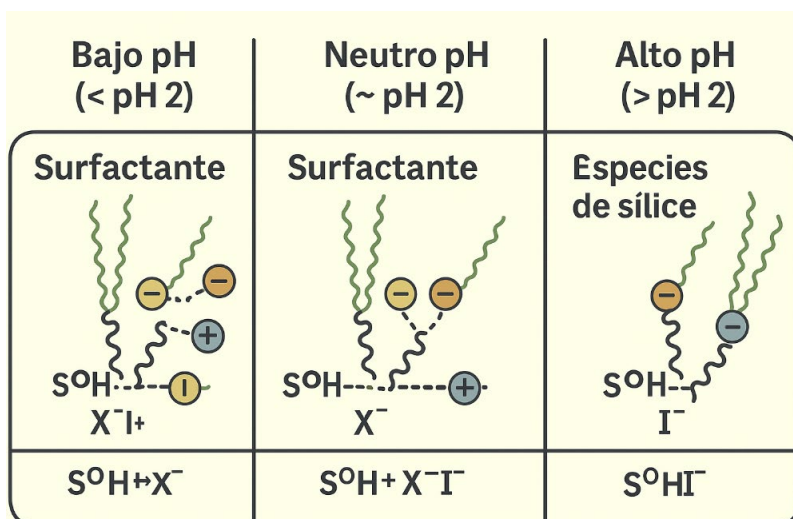


Figura 1.13. Interacciones entre copolímeros de bloques de poli(óxido de alquileo) y especies de sílice en diferentes condiciones de reacción.

1.7.2 Impurificación del SBA-15 con iones metálicos (Eu^{+3} y Ga^{+3})

La incorporación simultánea de iones de Eu^{3+} y Ga^{3+} en la estructura del SBA-15 representa una estrategia efectiva para modificar sus propiedades estructurales, superficiales y funcionales [21,35]. Esta modificación se basa en el conocimiento previo de la síntesis del SBA-15, la cual se lleva a cabo mediante un proceso de autoensamblaje dirigido por surfactantes tipo Pluronic P123 en medio ácido, seguido de una etapa de calcinación para generar una red mesoporosa hexagonal bien ordenada [20,31]. La estructura final presenta alta área superficial, distribución homogénea de poros y excelente estabilidad térmica, condiciones ideales para alojar especies impurificantes.

En este contexto, el procedimiento de impurificación comienza con la preparación de una solución precursora que contiene sales solubles de Eu^{+3} y Ga^{+3} en proporciones definidas [20,35]. Esta solución se emplea en un método de impregnación incipiente, donde el material mesoporoso ya calcinado (libre de surfactante) es expuesto al sistema líquido con el fin de permitir la difusión y adsorción de los iones metálicos dentro de la red de canales del SBA-15 [35].

Durante la impregnación, los iones Eu^{3+} y Ga^{3+} interactúan con los grupos silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) presentes en las paredes del canal mesoporoso a través de enlaces coordinados, puentes de hidrógeno o interacciones electrostáticas [35]. Esta interacción depende en gran medida del pH, la polaridad del medio, la distribución de cargas superficiales y la naturaleza de los sitios activos del soporte.

1.8 Influencia estructural de la impurificación en el SBA-15

La presencia de especies metálicas en el SBA-15 inducen cambios estructurales sutiles o significativos dependiendo de la concentración y afinidad de los iones impurificantes [20,35]. En particular, la incorporación de Eu^{3+} y Ga^{3+} generan:

- Una ligera disminución del **orden mesoestructural** por obstrucción parcial de los canales o por distorsión de la geometría hexagonal.
- **Variación en el diámetro de poro y volumen específico**, debido a la ocupación parcial del espacio interno por especies metálicas.
- **Modificaciones en la carga superficial**, que afectan la acidez de Lewis o Brønsted del soporte y, por tanto, su comportamiento frente a procesos de adsorción o catálisis.
- **Nuevos sitios ópticamente activos** en el caso del Eu^{+3} , lo cual es relevante para aplicaciones en fotónica o sensores ópticos.

Referencias

- [1] Rocha Hoyos, J. C., & Llanes Cedeño, E. A., *E-IDEA Multidisciplinary Journal*, 2(3) (2020) 12–26.
- [2] Rebound EU, *European Technology Journal*, 15(2) (2021) 45–53.
- [3] Science AQ, *Advanced Science Reports*, 10(1) (s.f.) 23–29.
- [4] UPV, *Revista de Ingeniería y Fotónica*, 7(4) (2019) 66–72.
- [5] CORDIS, *EU Research Reports*, 12(5) (2008) 101–110.
- [6] Universidad Tecnológica de San Juan del Río, *Estructura y propiedad de los materiales*, (2023).
- [7] Young, H. D., & Freedman, R. A., *Física universitaria volumen 3*, (2021).
- [8] Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET), *Silicio*, (2012).
- [9] Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), *Dirección General de Divulgación de la Ciencia, Ciencia Boletín*, N.º 4 (2016).
- [10] Pelaz Montes, M., *Producción Científica UCM*, (1995).
- [11] Álvarez, H. W., & Villarreal, E. E., *Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP)*, (2018).
- [12] Canham, L. T., *Applied Physics Letters*, 57(10) (1990) 1046–1048.
- [13] Cullis, A. G., & Canham, L. T., *Nature*, 353(6342) (1991) 335–338.
- [14] Priolo, F., Gregorkiewicz, T., Galli, M., & Krauss, T. F., *Nature Nanotechnology*, 9(1) (2014) 19–32.
- [15] Kittel, C., *Wiley*, (2005).
- [16] Wang, Y., & Herron, N., *Journal of Physical Chemistry*, 95(2) (1991) 525–532.
- [17] Sze, S. M., & Ng, K. K., *Wiley*, (2007).
- [18] Fujii, M., et al., *Applied Physics Letters*, 71(9) (1997) 1198–1200.
- [19] Pavesi, L., & Lockwood, D. J. (Eds.), *Springer*, (2004).
- [20] Wang, X., et al., *Journal of Applied Physics*, 113(17) (2013) 173104.
- [21] Zhang, Y., et al., *Journal of Materials Chemistry C*, 4(6) (2016) 1321–1327.
- [22] Slaoui, A., & Chaabouni, F., *Comptes Rendus Physique*, 13(7–8) (2012) 721–728.
- [23] Sahu, S., et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 116(15) (2012) 8576–8583.
- [24] Wang, Y., et al., *Nanoscale Research Letters*, 5(8) (2010) 1369–1375.
- [25] Li, Y., et al., *Thin Solid Films*, 630 (2017) 68–85.
- [26] Matsuda, A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338–340 (2004) 1–12.
- [27] Zhao, X. S., et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 101(33) (1997) 6525–6531.
- [28] Choy, K. L., *Progress in Materials Science*, 48(2) (2003) 57–170.
- [29] H. Matsumura, *Catalytic chemical vapor deposition of silicon-based thin films prepared from disilane and trisilane*, *J. Non-Cryst. Solids* 59–60 (1983) 767–774.
- [30] Vepřek, S., *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 17(5) (1999) 2401–2409.
- [31] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., et al., *Science*, 279(5350) (1998) 548–552.
- [32] Wu, S. H., Mou, C. Y., & Lin, H. P., *Chemical Society Reviews*, 42(9) (2013) 3862–3875.
- [33] Vallet-Regí, M., Balas, F., & Arcos, D., *Angewandte Chemie International Edition*, 46(40) (2007) 7548–7558.
- [34] Sing, K. S. W., *Pure and Applied Chemistry*, 57(4) (1985) 603–619.
- [35] Sayari, A., & Hamoudi, S., *Chemistry of Materials*, 13(10) (2001) 3151–3168.
- [36] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., & Unger, K. K., *Pure and Applied Chemistry*, 66(8) (1994) 1739–1758.

CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta de manera integral el procedimiento experimental seguido para la obtención del material mesoporoso SBA-15, destacando el papel fundamental que desempeña el copolímero tribloque durante su formación y los parámetros que influyen en la organización final de su estructura. Asimismo, se exponen con claridad las técnicas de caracterización aplicadas, detallando su pertinencia con respecto a los objetivos específicos de esta investigación. Se describen, además, las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron los análisis destinados a evaluar las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y fisicoquímicas de los materiales estudiados, tanto en su forma pura como tras ser modificados con diferentes elementos. Finalmente, se detalla el procedimiento de obtención de las películas de SRO dopadas por la técnica HWCVD

2.1 Síntesis del material mesoporoso SBA-15

La obtención del material mesoporoso SBA-15 se llevó a cabo mediante un procedimiento dividido en dos etapas principales, diseñado para garantizar la formación controlada de su red hexagonal ordenada y una adecuada eliminación del surfactante estructurante.

En la primera etapa, se utilizó una solución precursora preparada a partir de 8.3 g de copolímero tribloque Pluronic P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, Sigma-Aldrich, 99%), disuelto completamente en 333 ml de agua desionizada. Esta disolución, que actuó como agente director de estructura para inducir la autoorganización micelar, se mantuvo bajo agitación continua durante 24 h a temperatura ambiente, favoreciendo la formación de micelas estables.

Posteriormente, se añadieron cuidadosamente 7.25 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95–98%, Sigma-Aldrich) con una concentración de 0.4 M, provocando un descenso del pH a un intervalo entre 0.41 y 0.62 (± 0.01). Para ajustar el valor de pH y mantenerlo controlado en torno a 0.7, se incorporaron 0.33 g de hidróxido de sodio (NaOH, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), continuando con la agitación magnética hasta homogenizar completamente el sistema.

La segunda etapa consistió en la preparación de una solución independiente que actuó como fuente de sílice (Si). Esta se elaboró disolviendo 21.13 ml de silicato de sodio (Na_2SiO_3 , solución al 27%, Sigma-Aldrich) en 306.66 ml de agua desionizada, obteniéndose un pH inicial de aproximadamente 11.69. Este precursor se incorporó al sistema principal gota a gota con ayuda de un embudo de separación, permitiendo un control preciso de la velocidad de adición. Durante este proceso, el pH del medio descendió gradualmente hasta estabilizarse en torno a 1.0, lo que favoreció la condensación de especies silícicas alrededor de las micelas preformadas. La mezcla obtenida se mantuvo bajo agitación durante cinco días a 30 °C, promoviendo el autoensamble ordenado y la maduración estructural de los arreglos mesoporosos. Finalizado este proceso, el sólido se recuperó mediante filtración al vacío y se lavó repetidamente con agua desionizada para eliminar impurezas iónicas y subproductos solubles. El material húmedo se secó a 60 °C durante 12 h, obteniéndose un sólido precursor que posteriormente fue sometido a tratamiento térmico a 750 °C durante seis horas para eliminar el copolímero orgánico y liberar la red de canales, obteniendo finalmente un polvo blanco mesoporoso identificado como SBA-15.

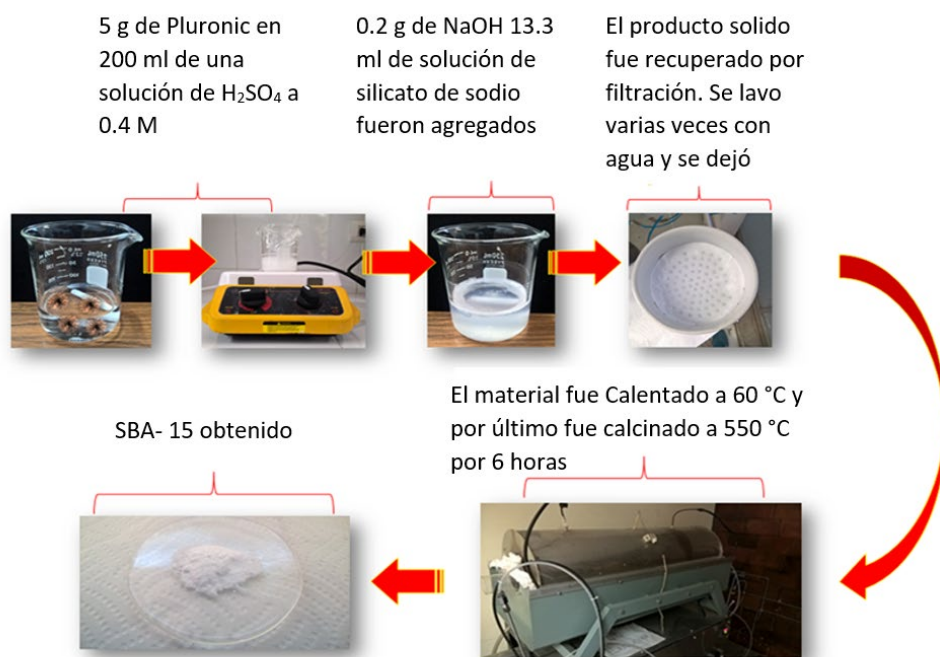


Figura 2.1. Ilustración esquemática de la metodología experimental llevada a cabo para la síntesis del SBA-15.

En la **Figura 2.1** se muestra un diagrama esquemático del procedimiento seguido para la síntesis del SBA-15. Este protocolo asegura la obtención de un material con alta área superficial, distribución uniforme de poros y una estructura ordenada, adecuada para posteriores modificaciones superficiales e incorporación de especies dopantes con fines catalíticos u optoelectrónicos.

2.1.1 Incorporación de iones Eu^{3+} y Ga^{3+} en la matriz silícea

Para la modificación simultánea del SBA-15 con iones de Eu^{3+} y Ga^{3+} , se empleó un método de impregnación post-síntesis cuidadosamente diseñado, con el objetivo de asegurar una distribución homogénea de ambos impurificantes en la red mesoporosa. Este procedimiento permitió la preparación de materiales con diferentes proporciones molares nominales —10, 20 y 30 % respecto a la relación molar $\text{Si} / (\text{Eu}^{+3} + \text{Ga}^{+3})$ —, lo que posibilitó un estudio comparativo sistemático de sus propiedades estructurales y ópticas.

Inicialmente, se pesaron 1.0 g de SBA-15 previamente calcinado y se dispersaron en 50 ml de una mezcla hidroalcohólica (metanol y agua desionizada) bajo agitación magnética constante para asegurar un contacto uniforme entre las partículas mesoporosas y la fase líquida. Se emplearon óxidos comerciales de Eu (Eu_2O_3) y óxido de Ga (Ga_2O_3), ajustados con precisión para obtener las razones molares nominales deseadas del 10%, 20% y 30%.

Una vez preparada la solución impurificante, se adicionó lentamente sobre la dispersión del SBA-15, se mantuvo en agitación durante un periodo de 24 horas a temperatura ambiente. Este tiempo extendido de contacto favoreció el intercambio superficial y la difusión parcial de especies catiónicas derivadas de los Eu_2O_3 y Ga_2O_3 hacia el interior de los canales mesoporosos, posibilitando su adsorción en los grupos silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) localizados en las paredes del SBA-15.

Finalizada la etapa de impregnación, el sólido se recuperó mediante filtración al vacío y se lavó exhaustivamente con agua desionizada para eliminar posibles residuos superficiales sin reaccionar. Posteriormente, se llevó a cabo un secado en estufa a 60 °C durante 12 horas, garantizando la remoción gradual del solvente y el establecimiento de interacciones metal–soportes más estables.

Como etapa final, se realizó un tratamiento térmico de calcinación a 550 °C durante 6 horas bajo atmósfera de aire, el cual cumplió una doble función: por un lado, contribuyó a fijar los iones Eu^{+3} y Ga^{+3} mediante su anclaje en los sitios activos de la estructura silícea, y por otro, promovió la estabilización térmica del material modificado.

Las muestras resultantes se designaron como SBA-15:Eu,Ga-(X), donde X indica el porcentaje molar nominal total de dopante incorporado en el sistema inicial (10%, 20% o 30%). Cada una de estas formulaciones fue posteriormente caracterizada mediante un extenso conjunto de técnicas, incluyendo análisis composicional, estructural y óptico, lo que permitió correlacionar de manera precisa la concentración de impurificantes con la evolución de las propiedades del material.

2.2 Obtención de películas de SRO y SRO:EuGa

El proceso de fabricación de las películas delgadas de SRO se llevó a cabo mediante la técnica HWCVD, empleando un reactor diseñado para tal propósito. Como fuente sólida precursora, se utilizó SBA-15 previamente sintetizado —ya sea en su forma pura o impurificada con Eu^{+3} y Ga^{+3} —, la cual fue sometida a molienda mecánica hasta obtener un polvo homogéneo. A partir de este polvo se pesaron exactamente 100 mg, que posteriormente fueron compactados utilizando una prensa hidráulica manual, dando lugar a discos cilíndricos con un diámetro aproximado de 10 mm y un espesor cercano a 2 mm. Este procedimiento permitió obtener una pastilla densa y estable, adecuada para soportar el flujo de hidrógeno reactivo durante el proceso de decapado.

Una vez preparada la fuente sólida, se procedió a la configuración interna del reactor. Dentro de la cámara se colocaron cuidadosamente tanto el sustrato de Si —destinado a recibir el material depositado— como pastilla de SBA-15, situados a una distancia definida entre sí para garantizar un transporte eficiente de especies volátiles. Sobre ambos se posicionó un filamento de tungsteno, cuya función principal fue inducir la disociación térmica del hidrógeno molecular.

Durante el experimento, el filamento fue calentado resistivamente mediante una fuente de voltaje, alcanzando temperaturas estimadas cercanas a los 2000 °C. Dicho valor se

determinó indirectamente a partir de las condiciones eléctricas aplicadas (voltaje e intensidad del filamento), en concordancia con los rangos reportados en la literatura para filamentos de tungsteno utilizados en sistemas HWCVD [26,27]. Esta condición es necesaria para generar hidrógeno atómico (H) a partir del gas precursor de H_2 . Se estableció un flujo constante de hidrógeno de 100 sccm a lo largo del reactor, asegurando un ambiente rico en especies reactivas. Por su parte, la temperatura del sustrato se mantuvo controlada en torno a los 800 °C, lo cual favoreció tanto la nucleación como el crecimiento uniforme de la película delgada sobre la superficie del Si.

Para este proceso, se definieron distancias geométricas críticas: el espacio entre el filamento y la fuente sólida (3 mm) y la separación entre la fuente y el sustrato (otros 3 mm). Estas distancias fueron determinadas experimentalmente mediante un proceso de ajuste iterativo, en el que se realizaron diversas pruebas variando las posiciones relativas hasta encontrar aquellas que permitieron una transferencia eficiente de especies reactivas y la formación estable de películas delgadas continuas. El tiempo total de deposición se fijó en 3 minutos, bajo una presión absoluta constante de aproximadamente 60 Torr ($\approx 8 \times 10^2$ Pa), condición que resultó adecuada para obtener películas continuas con la composición deseada.

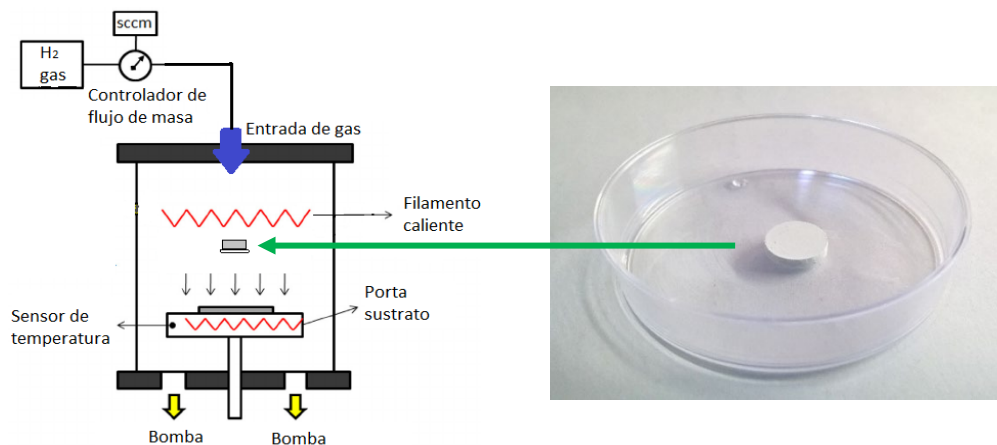


Figura 2.2. Diagrama esquemático del montaje experimental para el depósito de las películas de SRO dopadas y no dopadas.

La **Figura 2.2** ilustra esquemáticamente la disposición interna del reactor, destacando la ubicación del filamento caliente, la pastilla sólida de SBA-15 y el sustrato de Si, así como el trayecto que siguen las especies volátiles desde su generación hasta su adsorción y condensación sobre el sustrato.

Referencias

- [1] Canham, L. T., *Applied Physics Letters*, 57(10) (1990) 1046–1048.
- [2] Choy, K. L., *Progress in Materials Science*, 48(2) (2003) 57–170.
- [3] Fujii, M., et al., *Applied Physics Letters*, 71(9) (1997) 1198–1200.
- [4] Kaifeng Bi, Yanhong Liu, Kun Liu, Jiwen Jiang, Wei Peng, *Surface and Coatings Technology*, 228 (2013) 148–153.
- [5] Li, Y., et al., *Thin Solid Films*, 630 (2017) 68–85.
- [6] Matsuda, A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338–340 (2004) 1–12.
- [7] Priolo, F., Gregorkiewicz, T., Galli, M., Krauss, T. F., *Nature Nanotechnology*, 9(1) (2014) 19–32.
- [8] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., Unger, K. K., *Pure and Applied Chemistry*, 66(8) (1994) 1739–1758.
- [9] Sahu, S., et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 116(15) (2012) 8576–8583.
- [10] Sayari, A., Hamoudi, S., *Chemistry of Materials*, 13(10) (2001) 3151–3168.
- [11] Sing, K. S. W., *Pure and Applied Chemistry*, 57(4) (1985) 603–619.
- [12] Slaoui, A., Chaabouni, F., *Comptes Rendus Physique*, 13(7–8) (2012) 721–728.
- [13] Vallet-Regí, M., Balas, F., Arcos, D., *Angewandte Chemie International Edition*, 46(40) (2007) 7548–7558.
- [14] Vepřek, S., *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 17(5) (1999) 2401–2409.
- [15] Wang, Y., Herron, N., *Journal of Physical Chemistry*, 95(2) (1991) 525–532.
- [16] Wang, X., et al., *Journal of Applied Physics*, 113(17) (2013) 173104.
- [17] Werwa, E., Seraphin, A. A., Chiu, L. A., Zhou, C., Kolenbrander, K. D., *Applied Physics Letters*, 64 (1994) 1821.
- [18] Wu, S. H., Mou, C. Y., Lin, H. P., *Chemical Society Reviews*, 42(9) (2013) 3862–3875.
- [19] Zhang, Y., et al., *Journal of Materials Chemistry C*, 4(6) (2016) 1321–1327.
- [20] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., et al., *Science*, 279(5350) (1998) 548–552.
- [21] Zhao, X. S., et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 101(33) (1997) 6525–6531.
- [22] Lu, Z. H., Lockwood, D. F., Baribeau, J. M., *Nature*, 378 (1995) 258–260.
- [23] Shimizu-Iwayama, T., Nakao, S., Saitoh, K., *Applied Physics Letters*, 65 (1994) 1814.
- [24] Takagi, H., Ogawa, H., Yamazaki, Y., Ishizaki, A., Nakagiri, T., *Applied Physics Letters*, 56 (1990) 2379.
- [25] Furukawa, S., Miyasato, T., *Physical Review B*, 38 (1988) 5726.
- [26] Shi, J., *Accounts of Chemical Research*, 48 (2015) 1632–1642.
- [27] Povolny, H., Deng, X., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338–340 (2003) 158–162.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del material precursor (SBA-15 y SBA-15:EuGa)

Los resultados que se presentan a continuación corresponden al análisis del material SBA-15, con el objetivo de verificar la obtención del material y la efectividad del proceso de impurificación. Para ello, se aplicaron diversas técnicas de caracterización estructural, química y morfológica, cuyas evidencias se integran de manera complementaria para sustentar la calidad del material obtenido.

En primer lugar, se analizaron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, lo cual permitió confirmar la naturaleza mesoporosa del SBA-15 y evaluar si la estructura porosa se conserva tras el proceso de impurificación. Posteriormente, mediante FTIR, se identificaron los enlaces químicos presentes, verificando que correspondan a los grupos funcionales esperados y descartando la presencia de especies no deseadas. XRD se empleó para confirmar la estructura ordenada del SBA-15 y evaluar si esta periodicidad se mantiene después de la incorporación del elemento impurificante. A partir de los patrones de difracción también fue posible estimar el parámetro de red característico de la estructura hexagonal. La composición química elemental se analizó mediante EDS, acoplada a SEM, técnica que también proporcionó información sobre la morfología superficial del material. Estas observaciones contribuyen a reforzar la evidencia estructural y composicional del proceso de síntesis. Además, se realizó XPS para cuantificar la proporción atómica de los elementos presentes en la muestra, proporcionando una estimación precisa del grado de impurificación. Finalmente, TEM permitió observar con mayor resolución la estructura interna y confirmar la preservación de la arquitectura mesoporosa.

Todas estas técnicas de caracterización se complementan entre sí y ofrecen una base sólida para concluir que el material SBA-15 fue sintetizado correctamente, que su estructura porosa se mantiene tras la impurificación, y que el elemento introducido está presente en el sistema. Este análisis es fundamental para validar al SBA-15 impurificado como material

fuelle, asegurando que contiene únicamente los elementos deseados que serán posteriormente depositados en las películas delgadas. Cada muestra fue registrada como SBA-15:EuGa al 10%, 20% y 30% nominal molar, ya que se agregó un porcentaje como se explicó en el desarrollo experimental, pero se sabe que no todo se incorporará en el SBA-15; es por ello por lo que se analizará cuánto se incorpora.

3.1.1 Análisis textural mediante isotermas de adsorción de nitrógeno.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se utilizaron para evaluar la mesoporosidad de los materiales SBA-15 y verificar si la estructura porosa se conserva tras el proceso de impurificación. En la **Figura 3.1.1** se presentan las isotermas obtenidas a 77 K, junto con las curvas de distribución del tamaño de poro correspondientes a las muestras sintetizadas.

Estas isotermas muestran distintas regiones características. A presiones relativas (P/P_0) menores a 0.1 se observa el llenado de microporos; entre 0.1-0.4 P/P_0 ocurre la formación de mono y multicapas; y a presiones relativas superiores a 0.4 se favorece la condensación capilar en la curva de adsorción (Curva Límite Ascendente, CLA), así como la evaporación capilar en la curva de desorción (Curva Límite Descendente, CLD). Este proceso genera un ciclo de histéresis característico de los materiales mesoporosos, observable como una separación entre ambas curvas [1].

Finalmente, a presiones relativas cercanas a 1.0 ($P/P_0 \approx 0.8-1.0$), se alcanza la zona de equilibrio o meseta, donde los poros ya se encuentran completamente llenos de nitrógeno líquido, y el volumen adsorbido tiende a estabilizarse. Esta región es fundamental para estimar el volumen total de poro del material [1]. En materiales típicos como el SBA-15, la adsorción de N_2 muestra una isoterma de tipo IV con un lazo de histéresis tipo H1 según la clasificación de la IUPAC, característico de poros cilíndricos abiertos y uniformes, lo que confirma la estructura mesoporosa ordenada del material [2]. Este comportamiento indica una conectividad homogénea entre los canales y valida que el SBA-15 fue correctamente sintetizado.

Sin embargo, al impurificar el SBA-15 con iones de Eu^{+3} y Ga^{+3} , como se observa en la **Figura 3.1.1** (líneas verdes), la isoterma mantiene su tipo IV, pero el lazo de histéresis se ensancha y pierde paralelismo entre ramas, indicando una mayor dispersión en el tamaño de poros y una red mesoporosa parcialmente distorsionada. Este cambio se atribuye a la incorporación de los dopantes en las paredes de sílice, que afecta la uniformidad y conectividad de los canales, originando un sistema menos ordenado y ligeramente más restringido en la adsorción-desorción de N_2 .

Esta alteración se debe a la incorporación simultánea de dos dopantes con diferente tamaño iónico, lo que genera tensiones internas en la red mesoporosa y una distribución homogénea. La competencia por los sitios de adsorción provoca obstrucciones parciales en algunos canales, lo que favorece la formación de poros de distinto tamaño, desde mesoporos deformados hasta microporos residuales.

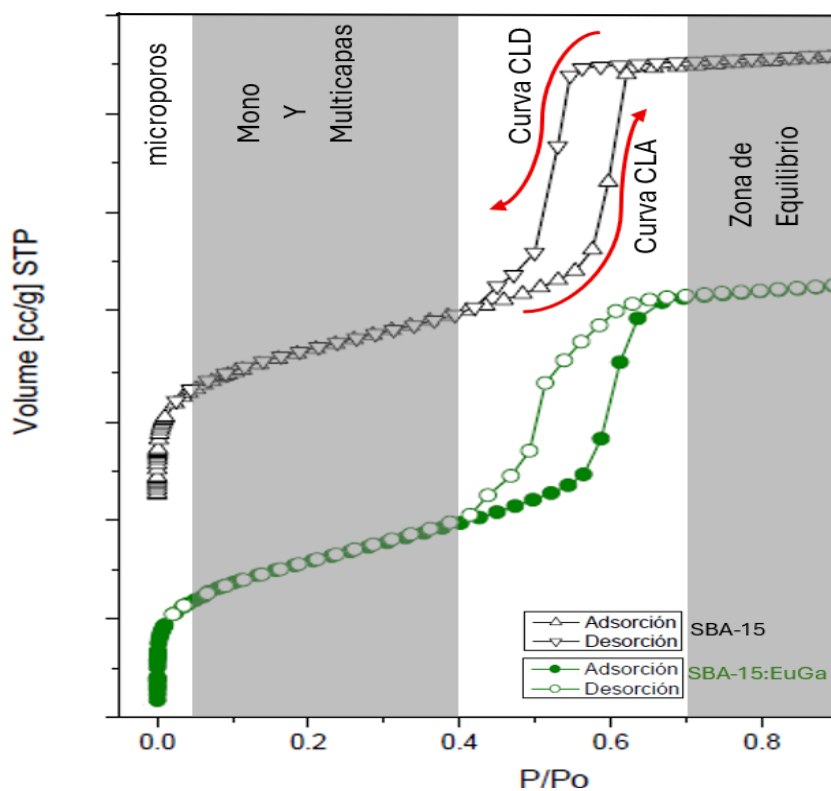


Figura 3.1.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras SBA-15 y SBA-15:EuGa al 30%.

Comparando esta isoterma con una típica del SBA-15, se observa una pendiente más suave en la región de condensación capilar y una transición menos definida, lo que confirma

la presencia de una distribución de poro más amplia. Además, la apertura y cierre del bucle de histéresis ocurre a diferentes valores de P/P_0 , lo que refuerza la hipótesis de una alteración estructural inducida por la impurificación.

Como consecuencia, durante la desorción, el nitrógeno retenido en estos espacios más confinados se libera de manera más lenta, lo cual se refleja en una curva de desorción más extendida y en una histéresis más pronunciada. Este comportamiento afecta directamente la accesibilidad y conectividad de los poros, con posibles implicaciones en su uso como material fuente.

Estos resultados observados en la forma de la isoterma y el comportamiento de la histéresis se complementan y confirman mediante el análisis de la distribución de tamaño de poro obtenida por el método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), el cual permite evaluar con mayor detalle los cambios en la estructura porosa inducidos por la impurificación (**Figura 3.1.2**) [3].

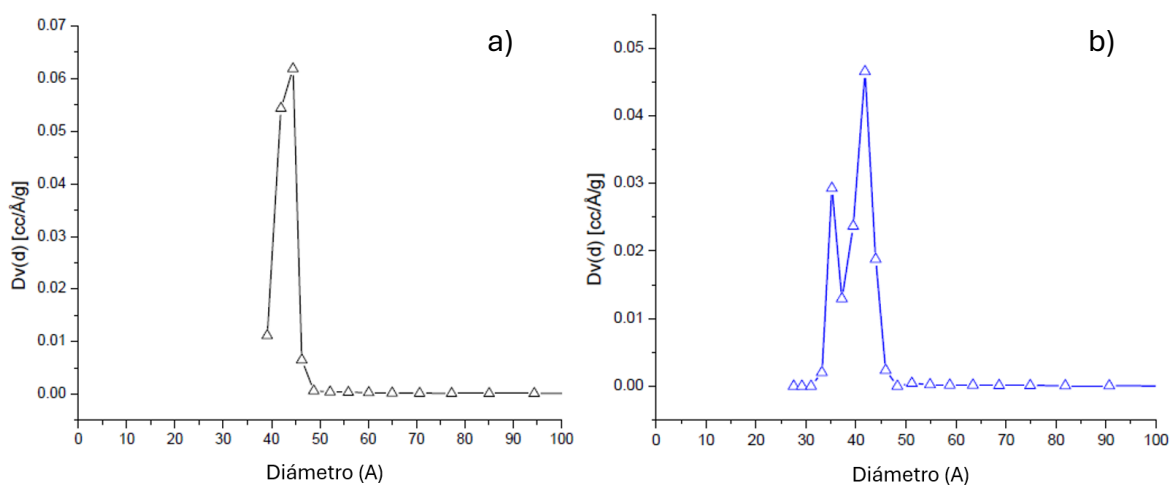


Figura 3.1.2. Distribución del tamaño de poro BJH para las muestras SBA-15 (a) y SBA-15:EuGa al 30% (b).

La distribución de tamaño de poro calculada por el método BJH para el material SBA-15 (**Figura 3.1.2a**) resultó ser estrecha y unimodal, congruente con un sistema poroso altamente homogéneo en cuanto a tamaño y forma, como también lo sugiere la histéresis tipo

H2 observada en la isoterma. Se observa una sola banda que muestra la distribución con un descenso suave de su pendiente entre 50 y 70 Å, antes de aplanarse por completo, lo que se asocia con una pequeña población de mesoporos ligeramente más grandes que la predominante y que son los últimos en llenarse a presiones relativas cercanas a 1.0, como se evidencia en la isoterma tipo IV correspondiente al SBA-15 puro. Este perfil BJH confirma que el material inicial, es decir sin impurificar presenta una arquitectura porosa bien definida, sin irregularidades que afecten la accesibilidad ni la conectividad de los poros.

En contraste, la distribución de tamaño de poro BJH para el material SBA-15:EuGa (**Figura 3.1.2b**) revela un ensanchamiento significativo del rango de poros, lo cual refuerza las observaciones previamente descritas en la isoterma. A diferencia del perfil unimodal y estrecho del SBA-15, en esta muestra impurificada el proceso de incorporación simultánea de Eu^{+3} y Ga^{+3} ha ampliado el rango de tamaño de poro, abarcando aproximadamente entre 35 y 65 Å, indicando una mayor heterogeneidad estructural inducida por la impurificación.

Esta ampliación se debe a múltiples factores: la interacción diferenciada de ambos dopantes con la red mesoporosa, la competencia por los sitios de adsorción, y la posible formación de fases adicionales que modifican la distribución interna de los poros. Esta heterogeneidad estructural, evidenciada tanto por la forma distorsionada de la isoterma como por el perfil de la distribución BJH, sugiere que algunos canales fueron parcial o completamente obstruidos, mientras que otros podrían haberse expandido.

Como consecuencia, durante la etapa de desorción, el nitrógeno adsorbido en estos espacios más confinados se libera de forma más lenta, generando una curva de desorción más extendida y una histéresis más pronunciada y asimétrica. Este fenómeno es coherente con la presencia de microporos residuales, mesoporos deformados, y una distribución no uniforme, y confirma que la impurificación afecta negativamente la conectividad y accesibilidad de los poros. En conjunto, el análisis BJH no solo complementa, sino que confirma estructuralmente las conclusiones derivadas de las isotermas, consolidando la interpretación de que la red mesoporosa ha sido significativamente alterada por la presencia simultánea de Eu^{+3} y Ga^{+3} .

3.1.2 Identificación de grupos funcionales por espectros infrarrojos

El análisis mediante FTIR se realizó con el objetivo de identificar cambios estructurales y químicos en la red de sílice mesoporosa de las muestras SBA-15, SBA-15:EuGa (20%) y SBA-15:EuGa (30%). En la **Figura 3.1.3** se presentan los espectros comparativos correspondientes, los cuales permiten complementar las observaciones previamente obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro mediante el método BJH. En los tres espectros se identifican las bandas características de los enlaces Si–O–Si que constituyen la matriz estructural del SBA-15: una banda intensa en la región de 1080–1100 cm^{-1} atribuida al estiramiento asimétrico de Si–O–Si, otra alrededor de 800 cm^{-1} asociada al estiramiento simétrico, y una banda en $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la flexión O–Si–O. No obstante, en las muestras impurificadas se observa una disminución en la intensidad de estas bandas, junto con un ensanchamiento más pronunciado, lo cual sugiere una disrupción parcial del orden estructural de la red de sílice [4]. Esta modificación es coherente con la incorporación de los impurificantes, que generan distorsiones locales, alterando la simetría de los enlaces Si–O y provocando una mayor diversidad de entornos químicos. Adicionalmente, en la región cercana a 960 cm^{-1} se aprecia una ligera modificación en el perfil espectral, posiblemente asociada a la formación de enlaces Si–O–Eu y Si–O–Ga; sin embargo, debido a su superposición con otras vibraciones, como las de grupos silanol (Si–OH), esta señal se interpreta como un indicio indirecto de interacción entre los impurificantes y la matriz de sílice [5].

En cuanto a la banda en $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$, atribuida al estiramiento O–H de grupos silanol o agua superficial [7], no se observa una disminución significativa tras la impurificación, lo cual sugiere que aún permanecen grupos funcionales disponibles, o bien que la incorporación de los impurificantes no fue lo suficientemente extensa como para consumir completamente dichos sitios. Por otra parte, la banda localizada alrededor de 1630–1640 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión $\delta(\text{H–O–H})$ de moléculas de agua físicamente adsorbida en los poros o sobre la superficie del material. Esta señal es común en sílices mesoporosos debido a la interacción del agua con los Si–OH presentes en la red de óxido de silicio [5]. En conjunto, los resultados de FTIR corroboran que, si bien la estructura mesoporosa del SBA-15 se conserva tras la impurificación, el proceso de incorporación de Eu^{+3} y Ga^{+3} induce cambios

estructurales compatibles con una incorporación parcial de los iones, en concordancia con la ampliación del rango de poros y la pérdida de uniformidad observadas en el análisis textural.

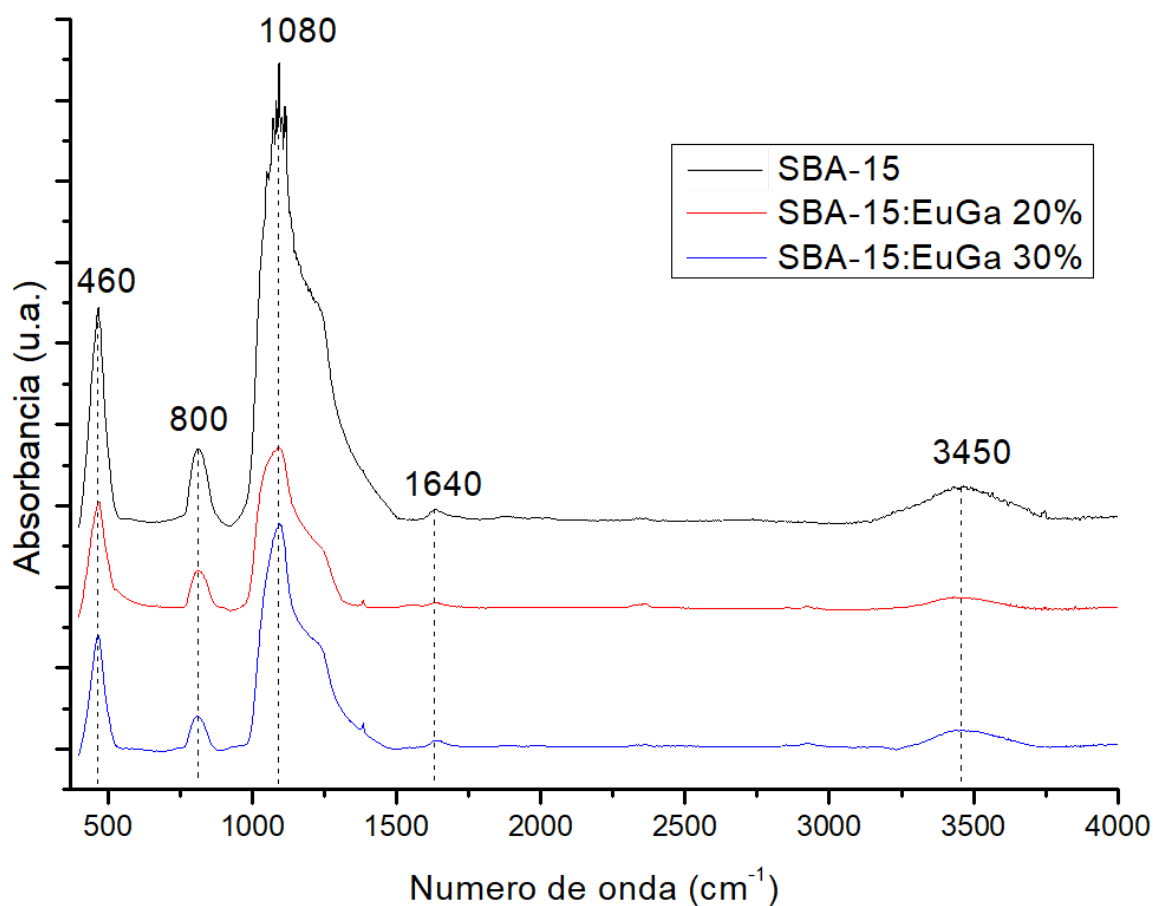


Figura 3.1.3. Espectros de absorbancia FTIR de las muestras SBA-15 y SBA-15:EuGa al 20% y 30%.

Ahora, si comparamos las muestras SBA-15:EuGa al 20% y SBA-15:EuGa al 30%, se observa que la incorporación de Eu^{+3} y Ga^{+3} al 30% molar nominal produce una modificación más significativa en la estructura del material en comparación con la muestra dopada al 20%. Esta diferencia se manifiesta principalmente en la mayor disminución de la intensidad y el ensanchamiento más pronunciado de las bandas correspondientes a los enlaces Si–O–Si (~ 1080 , ~ 800 y ~ 460 cm^{-1}), lo que sugiere una perturbación estructural más severa en la muestra SBA-15:EuGa (30%) [4]. Asimismo, en la región cercana a 960 cm^{-1} se aprecia una alteración más notoria en el perfil espectral para la muestra impurificada al 30%, lo cual refuerza la hipótesis de una interacción más intensa entre los impurificantes y la red de sílice [5]. En esta misma muestra también se observa una leve reducción en la banda O–H (~ 3450

cm^{-1}), posiblemente relacionada con el consumo parcial de grupos silanol durante el proceso de anclaje de los impurificantes. En conjunto, estos resultados indican que la incorporación simultánea de Eu^{+3} y Ga^{+3} al 30% molar nominal induce una modificación estructural más profunda que la obtenida al 20%, lo que refuerza la hipótesis de una interacción sinérgica o competitiva entre ambos impurificantes en la matriz mesoporosa.

3.1.3 Evaluación estructural mediante XRD

La técnica de XRD es fundamental para evaluar la organización estructural de materiales mesoporosos como el SBA-15, ya que permite detectar la periodicidad a escala nanométrica de sus poros ordenados [6].

En la **Figura 3.1.4** se presenta el patrón de difracción de rayos X en configuración de ángulo rasante para las muestras de SBA-15 y aquellas impurificadas con Eu y Ga en concentraciones nominales molares del 20% y 30%, respectivamente. El objetivo es evaluar el impacto estructural inducido por la impurificación a distintas concentraciones. En dicha gráfica, se observa la presencia de picos bien definidos en la región de bajo ángulo para las tres muestras, siendo especialmente notable el correspondiente al plano (100), lo cual es indicativo de una estructura hexagonal ordenada del tipo P6mm [7].

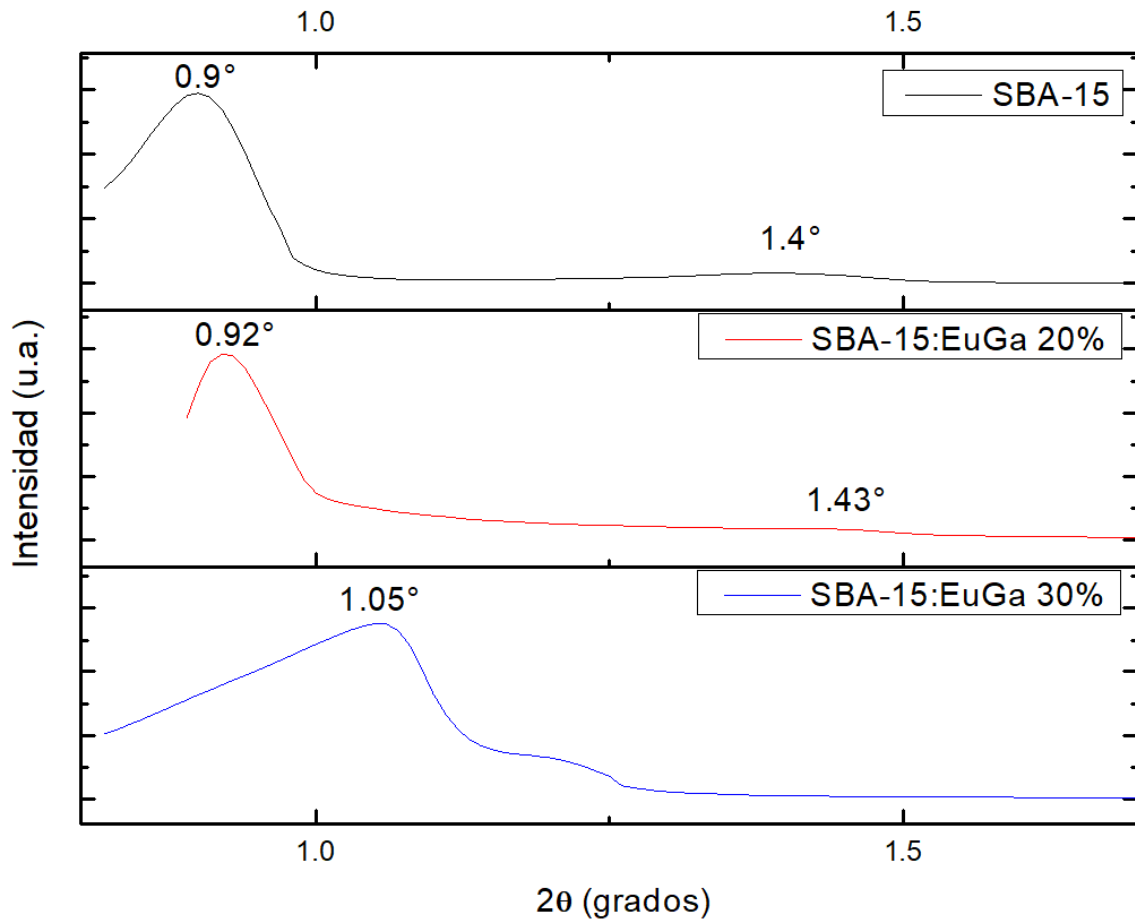


Figura 3.1.4. Difractogramas de rayos X en ángulo pequeño de las muestras mesoporosas SBA-15 y SBA-15:EuGa al 20% y 30%.

En la muestra SBA-15, se observa un pico (100) estrecho, intenso y simétrico centrado en aproximadamente 0.9° , lo cual es característico de un material altamente ordenado, con canales mesoporosos bien alineados y una distribución uniforme del parámetro de red [7]. A partir de ese valor, se calculó el espaciado interplanar d_{100} mediante la ley de Bragg ecuación 3.1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

y posteriormente el parámetro de red a_0 usando la relación para redes hexagonales con ecuación 3.2 [8]:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3.2)$$

Mediante este análisis estructural se obtuvieron los valores $d_{100}=98.08 \text{ \AA}$ y $a_0=113.25 \text{ \AA}$, que corresponden a los reportados en la literatura para SBA-15 estructurado [7].

En la muestra SBA-15:EuGa 20 %, la reflexión correspondiente al plano (100) se conserva, aunque presenta una ligera disminución en intensidad, acompañada de un leve ensanchamiento y un pequeño desplazamiento angular hacia mayores valores de 2θ ($\sim 0.92^\circ$). Si bien la variación en la intensidad esta influenciada por la preparación de las muestras o las condiciones de medición, estos cambios son consistentes con una perturbación moderada del orden mesoestructural, posiblemente asociada con la incorporación parcial de los dopantes Eu y Ga dentro de los canales mesoporosos [9,10]. El cálculo de los parámetros estructurales para esta muestra son $d_{100} = 95.95 \text{ \AA}$ y $a_0 = 110.79 \text{ \AA}$, lo cual sugiere una contracción parcial de la red hexagonal [10].

En el caso de la muestra SBA-15:EuGa 30%, el pico (100) aparece desplazado más notablemente hacia mayor ángulo ($\sim 1.05^\circ 2\theta$), acompañado de un ensanchamiento más evidente, pérdida de simetría y la aparición de una curvatura adicional en la base del pico, formando una especie de banda ancha o hombro lateral. Esta distorsión sugiere una heterogeneidad significativa del parámetro de red, probablemente derivada de una incorporación no uniforme de los impurificantes dentro de la estructura [9]. Desde un punto de vista estructural, la aparición de este hombro lateral indica la posible coexistencia de dos dominios estructurales en la muestra: uno con parámetros similares al SBA-15 original, responsable del pico principal, y otro con una mayor contracción estructural asociada a la acumulación de impurezas, reflejada en el hombro desplazado hacia la derecha en el patrón de difracción [9,10]. Esta situación se explica por el bloqueo parcial o total de los canales mesoporosos debido al exceso de Eu^{3+} y Ga^{3+} , generando zonas densificadas, amorfas o colapsadas [10,11].

El cálculo para esta muestra es $d_{100}=84.07 \text{ \AA}$ y $a_0=97.07 \text{ \AA}$, lo cual refleja una contracción continua del parámetro de red con respecto a las otras muestras, y apoya la hipótesis de una modificación estructural progresiva inducida por la incorporación de impurificantes a concentraciones elevadas [10].

En la **Figura 3.1.4** de XRD se identifica un pico de baja intensidad centrado alrededor de $\sim 1.4^\circ (2\theta)$, correspondiente al plano (110), el cual representa un orden estructural de

segundo nivel dentro de la red hexagonal mesoporosa [7]. Este pico está presente en las muestras SBA-15 y SBA-15:EuGa al 20% molar nominal, lo que indica que el orden mesoestructural se mantiene en gran medida tras la incorporación moderada de impurificantes [9]. No obstante, en la muestra SBA-15:EuGa al 30%, dicho pico desaparece por completo, lo que sugiere una pérdida significativa de la periodicidad estructural de segundo orden, atribuible al colapso parcial de la red mesoporosa inducido por la alta concentración de Eu y Ga [10,11].

Este comportamiento estructural se correlaciona estrechamente con los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, donde se observa una disminución progresiva en los parámetros texturales, como el tamaño de poro y el parámetro de red, a medida que aumenta el contenido de impurificantes (Tabla 3.1) [6, 9]. Estos cambios confirman que los elementos incorporados interactúan con la red de sílice, provocando una modificación de la estructura mesoporosa del SBA-15 [7, 10]. En conjunto, ambas técnicas respaldan la hipótesis de que la impurificación con altas concentraciones de Eu³⁺ y Ga³⁺ conduce a una alteración sustancial del orden estructural original del material [9-11].

Tabla 3.1 Parámetros estructurales y texturales de las muestras.

Muestra	Si/EuGa nominal	d_{100} (nm) ^a	a_0 (nm) ^b	D_p (nm) ^c	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^d	V_p (cm ³ g ⁻¹) ^e
SBA 15	---	9.80	11.32	4.94	289	0.35
SBA 15:EuGa20	20	9.59	11.00	-	-	-
SBA 15:EuGa30	30	8.40	9.70	5.13	258	0.29

^a d_{100} : espaciado interplanar obtenido por XRD en ángulo pequeño.

^b a_0 : parámetro de red calculado a partir de la fórmula $a_0 = 2 \times d_{100} / \sqrt{3}$.

^c D_p : diámetro de poro medio usando el método NLDFT para poros cilíndricos en la rama de desorción.

^d S_{BET} : área superficial específica obtenida usando el modelo BET.

^e V_p : volumen total de poro.

3.1.4 Análisis morfológico y elemental por SEM-EDS

Para evaluar la morfología superficial y la composición química elemental de las muestras, se realizaron análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).

La imagen SEM del SBA-15 (**Figura 3.1.5**), obtenida con una magnificación de 500x (correspondiente a un campo visual de 50 μm), muestra una superficie rugosa, típica del material mesoporoso SBA-15. Aunque a esta resolución no es posible discernir la estructura hexagonal ordenada de sus canales mesoporosos, la imagen revela una textura homogénea sin evidencia de aglomerados masivos, fracturas o colapsos estructurales importantes. Esta homogeneidad superficial sugiere una distribución uniforme de porosidad a escala nanométrica, en línea con la morfología esperada de SBA-15 reportada en la literatura [12].

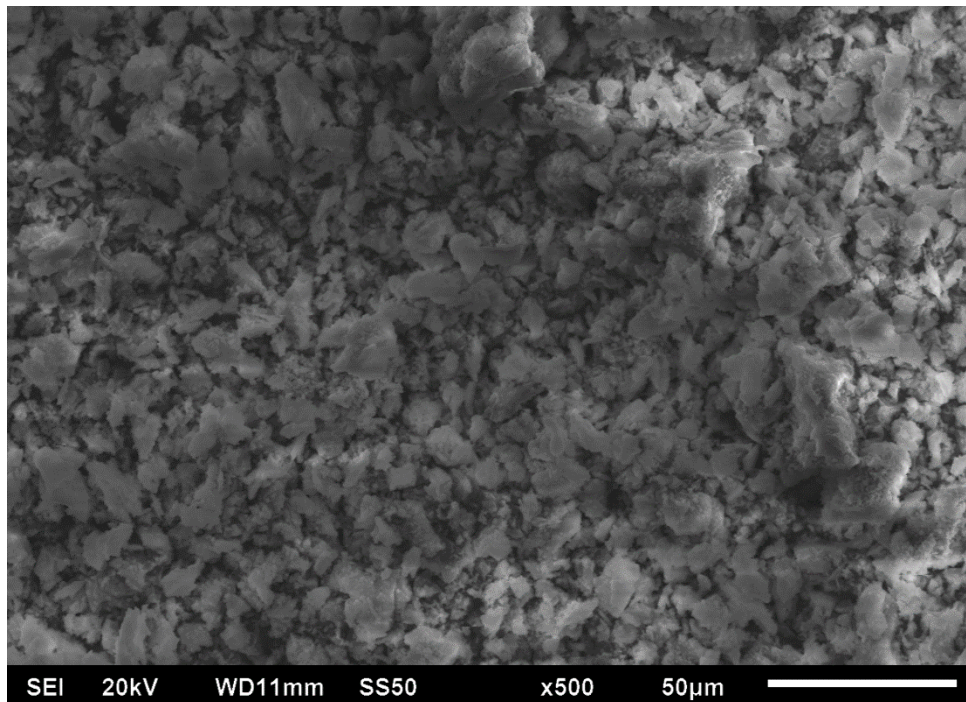


Figura 3.1.5. Micrografía obtenida por SEM de la muestra SBA-15.

El análisis EDS correspondiente (**Figura 3.1.6**), realizado en la misma región de observación, muestra picos característicos de los elementos constituyentes del SBA-15. Se identifican señales prominentes de oxígeno (O), con un pico centrado en ~ 0.5 keV, y de Si, con un pico principal en ~ 1.7 keV. Los valores atómicos determinados fueron de 58.20%

para oxígeno y 41.80% para Si, lo que corresponde a una relación atómica cercana a 2:1, coherente con la estequiometría del SiO_2 . La ausencia de señales asociadas a otros elementos confirma que el material analizado corresponde a sílice mesoporosa pura, sin evidencias de contaminación o impurificantes dentro del área examinada, bajo las condiciones del análisis [12].

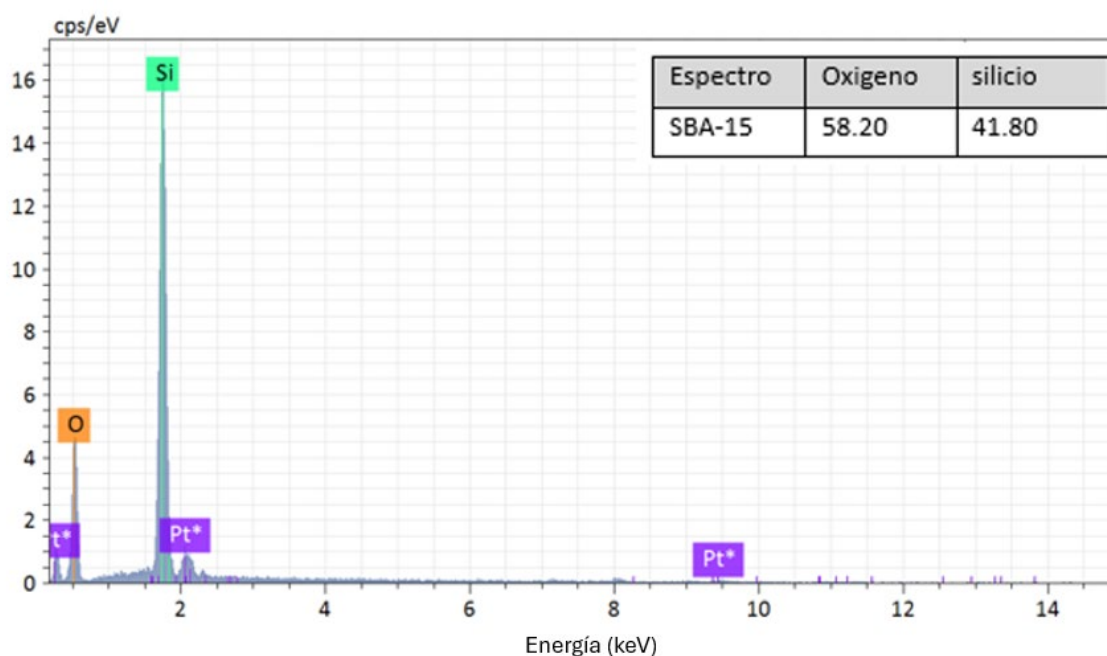


Figura 3.1.6. EDS correspondiente a la muestra SBA-15.

Para la muestra SBA-15:EuGa al 30 % molar nominal (**Figura 3.1.7**), observada por SEM a una ampliación de 500 \times , se aprecia una morfología rugosa característica del SBA-15 [13]. En comparación con la muestra sin impurificar, se observan zonas de mayor brillo distribuidas de manera no uniforme sobre la superficie, las cuales se asocian, con base en el conocimiento previo de los dopantes incorporados, a regiones enriquecidas principalmente en Eu^{+3} [14–16].

Este comportamiento se atribuye al mayor número atómico del Eu ($Z = 63$), que incrementa la señal de electrones retrodispersados y genera mayor contraste y brillo en las imágenes SEM [13,14]. En cambio, el Ga ($Z = 31$) presenta una contribución mínima a dicho efecto, ya que su menor número atómico y su distribución preferente en zonas internas del

material no producen contraste visible [20,21]. Dichas variaciones de contraste reflejan diferencias composicionales locales, más que efectos ópticos o de luminiscencia.

El tamaño iónico del Ga^{3+} ($\approx 0.62 \text{ \AA}$), considerablemente menor que el del Eu^{3+} ($\approx 0.95 \text{ \AA}$), favorece su difusión hacia el interior de los canales del SBA-15 y su integración más profunda en la matriz de sílice [14,15]. Por su parte, el Eu, debido a su mayor tamaño y a su tendencia a formar especies oxídicas estables al interactuar con disolventes alcohólicos durante la impregnación —en este caso, con metanol—, podría originar zonas localizadas con mayor contraste electrónico en la micrografía SEM [16].

No obstante, esta interpretación debe considerarse preliminar, ya que el SEM por sí solo no permite confirmar la composición elemental. Por ello, se recurre a técnicas complementarias, como EDS y XPS, que aportan información composicional y química superficial, respectivamente [17].

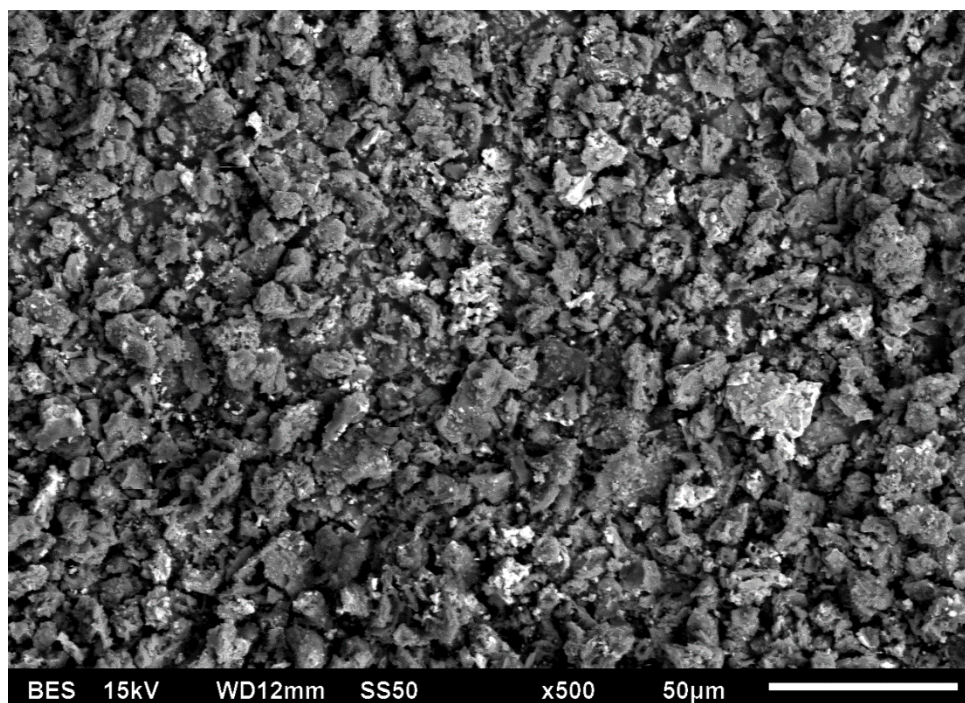


Figura 3.1.7. Micrografía obtenida por SEM de la muestra SBA-15:EuGa.

El análisis químico elemental del material SBA-15:EuGa 30 % realizado mediante EDS se muestra en la **Figura 3.1.8**. Este análisis respalda las observaciones estructurales de SEM y confirma la presencia efectiva de los elementos dopantes [13]. El espectro revela

señales correspondientes a los elementos mayoritarios: O, Si, Ga y Eu, con porcentajes atómicos de 59.24 % para oxígeno, 35.94 % para Si, 0.85 % para Ga y 3.98 % para Eu. Los picos característicos de emisión se localizaron en ~0.5 keV (O), ~1.7 keV (Si), ~1.1 y ~5.8 keV (Eu), y ~0.6 y ~9.4 keV (Ga).

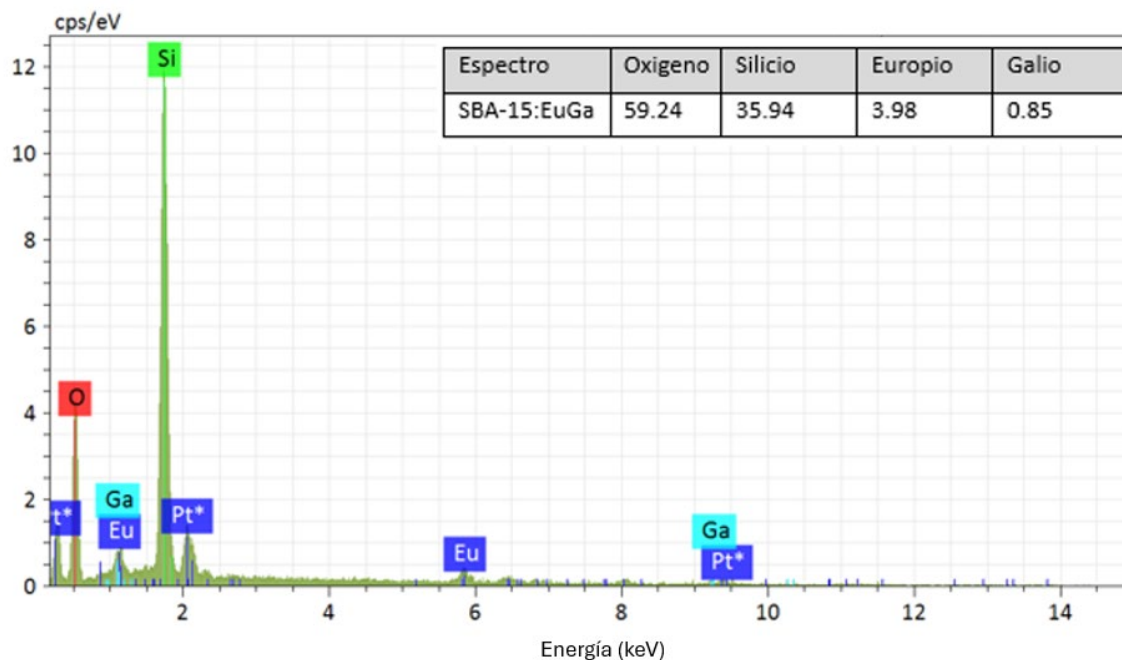


Figura 3.1.8. EDS del material SBA-15 impurificado con Eu^{+3} y Ga^{+3} .

En comparación con las muestras sin impurificar, se observa una disminución relativa en la proporción de silicio, atribuida a la incorporación de los dopantes [13]. Asimismo, el incremento en el contenido de oxígeno sugiere la formación de enlaces Eu-O y Ga-O , lo cual confirma la interacción química de los dopantes con la matriz de sílice [14–16]. Esta incorporación induce modificaciones locales en la estructura porosa, coherentes con la heterogeneidad superficial observada en las micrografías SEM [13].

En conjunto, los resultados obtenidos por SEM y EDS indican que la incorporación de Eu^{+3} y Ga^{+3} altera tanto la composición química como la textura del SBA-15, proporcionando evidencia inicial de la presencia de ambos dopantes [14–16]. De acuerdo con los resultados de EDS, se infiere preliminarmente que el Eu^{+3} se encuentra en mayor proporción en la superficie, mientras que el Ga^{+3} aparece en menor cantidad, lo cual es consistente con su mayor capacidad de difusión hacia el interior de los poros [14,15].

Sin embargo, esta interpretación debe tomarse con cautela, ya que el EDS analiza regiones con profundidades del orden de micras, por lo que solo ofrece una estimación composicional general. Por ello, será necesario apoyarse en XPS para confirmar y cuantificar con mayor precisión la distribución superficial de los dopantes, dada su alta sensibilidad a las capas más externas del material [17].

3.1.5 Composición química superficial por XPS

Se realizó un análisis mediante XPS en las muestras de SBA-15:EuGa al 20% y 30% molar nominal. Esta técnica permite obtener información precisa sobre la composición elemental en la superficie de las muestras, lo cual es fundamental para confirmar la presencia de los elementos impurificantes [18]. Cabe destacar que esta técnica proporciona dos tipos de resultados: el espectro *Survey*, que ofrece un análisis general de los elementos presentes en la superficie, y los espectros *Scans* de alta resolución, los cuales permiten identificar los distintos estados de oxidación presentes [19]. No obstante, en este estudio no se profundizó en ese análisis, ya que los estados de oxidación incorporados fueron definidos previamente y explicados en el desarrollo experimental. Así, tanto el análisis *Survey* como el *Scan* aportan información complementaria para confirmar la presencia y distribución superficial de los elementos en las muestras.

Es importante señalar que, aunque se agregaron cantidades nominales de 20% y 30% de los impurificantes, no todo el material incorporado se fija en la estructura del SBA-15 [20]. Por lo que XPS nos brinda la proporción atómica de los elementos que realmente se encuentran en la región superficial de las muestras.

En el caso específico de la muestra SBA-15:EuGa al 20% molar nominal (**Figura 3.1.9**), se observó en el espectro *Survey* la presencia de los elementos Eu, Ga, O y Si, evidenciada por los picos característicos Eu 3d^{5/2} (~1135 eV), Ga 2p^{3/2} (~1118 eV), O 1s (~532 eV) y Si 2p (~103 eV) [17].

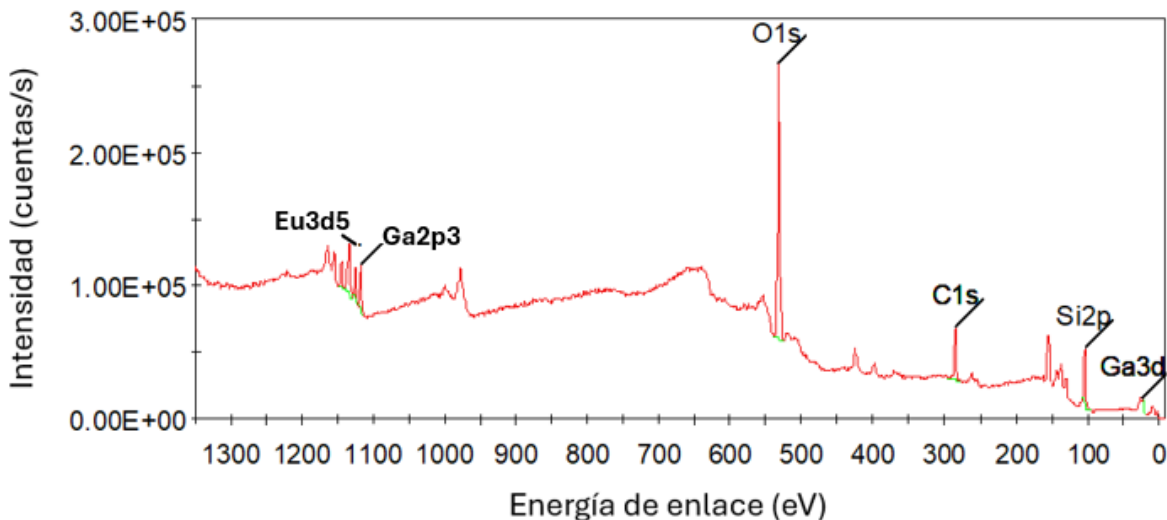


Figura 3.1.9. Espectro general (Survey) obtenido por XPS de las muestras SBA-15:EuGa al 20%.

La muestra SBA-15:EuGa al 20 % está compuesta por 62.61 % de oxígeno (O 1s), 31.06 % de Si (Si 2p), 2.69 % de Eu (Eu 3d_{5/2}) y 3.64 % de Ga (Ga 2p_{3/2}) (Tabla 3.2). Estos resultados revelan una mayor proporción atómica de Ga en la superficie, lo que se atribuye a la naturaleza superficial de la técnica XPS, cuya profundidad de análisis es del orden de pocos nanómetros, en contraste con la escala micrométrica del EDS.

Tabla 3.2. Composición superficial elemental obtenida mediante análisis XPS (Survey) de la muestra SBA-15:EuGa al 20% molar nominal.

Elemento	BE Pico (eV)	Área (P) (CPS·eV)	% Atómico	Asignación
O 1s	532.3	710,340	62.61%	Enlaces Si–O, Eu–O y Ga–O en la red
Si 2p	103.1	122,777	31.06%	Estructura silícea de SBA-15
Eu 3d5	1135.1	247,576	2.69%	Especies de Eu y oxido de Eu
Ga 2p3	1118.3	170,619	3.64%	Contribuciones de Ga

En este contexto, la mayor señal de Ga se debe tanto a su menor tamaño iónico ($\approx 0.62 \text{ \AA}$) como a su mayor movilidad y capacidad de difusión hacia las zonas externas del material, permitiendo que se localice preferentemente en la superficie[14,16]. Por su parte,

el Eu ($\approx 0.95 \text{ \AA}$), de mayor tamaño, tiende a formar agregados parcialmente incorporados dentro de los canales mesoporosos o en regiones subsuperficiales, lo cual explica su menor detección relativa por XPS.

Cabe destacar que esta observación no contradice los resultados obtenidos por SEM y EDS, sino que los complementa: mientras SEM y EDS indican la presencia predominante de Eu^{+3} en regiones más amplias o ligeramente más profundas, el análisis XPS, altamente sensible a la superficie [21], evidencia que el Ga^{+3} se encuentra en mayor proporción en las capas más externas del material. En conjunto, ambos resultados sugieren que el Ga tiende a ocupar sitios superficiales, mientras que el Eu^{+3} se incorpora de manera más heterogénea, extendiéndose hacia el interior de la red mesoporosa. Esta interpretación sugiere que la distribución de los dopantes en el SBA-15 es diferenciada, influenciada tanto por sus propiedades químicas e iónicas como por la profundidad de análisis de las técnicas utilizadas.

El análisis de alta resolución del escaneo C 1s para la muestra de SBA-15 con un 20% molar nominal de Eu^{+3} y Ga^{+3} (**Figura 3.1.10**) revela un único pico centrado en 284.8 eV, correspondiente al enlace C–C/C–H, comúnmente atribuido a contaminaciones superficiales. No se observaron contribuciones de especies oxigenadas como C–O o C=O, lo cual indica que la superficie del material se encuentra limpia y libre de residuos orgánicos relevantes. Esta condición mejora la confiabilidad del análisis elemental por XPS, ya que reduce interferencias químicas y garantiza que las señales detectadas provienen directamente del sistema bajo estudio.

En cuanto al análisis Scan, los porcentajes atómicos obtenidos fueron: O (57.44 %), Si (32.59 %), Eu (3.59 %) y Ga (6.38 %), confirmando la incorporación efectiva de ambos dopantes en la matriz mesoporosa. La mayor proporción de Ga^{+3} detectada por XPS sugiere una afinidad de este elemento hacia las regiones superficiales del SBA-15, no necesariamente por permanecer exclusivamente en la superficie, sino debido a su alta movilidad y capacidad de difusión, facilitadas por su menor radio iónico ($\approx 0.62 \text{ \AA}$). Esto implica que el Ga^{+3} migra tanto al interior como hacia la superficie de los canales, alcanzando sitios accesibles al análisis superficial de XPS [22]. En contraste, el Eu ($\approx 0.95 \text{ \AA}$), al ser de mayor tamaño, presenta menor movilidad y mayor tendencia a formar agregados o especies oxídicas estables, lo cual limita su detección superficial. En conjunto, estos resultados refuerzan la

idea de una distribución diferenciada de los dopantes, donde el Ga tiende a ser más superficialmente detectable [25], mientras que el Eu^{+3} podría localizarse parcialmente en zonas subsuperficiales o internas del SBA-15 [26].

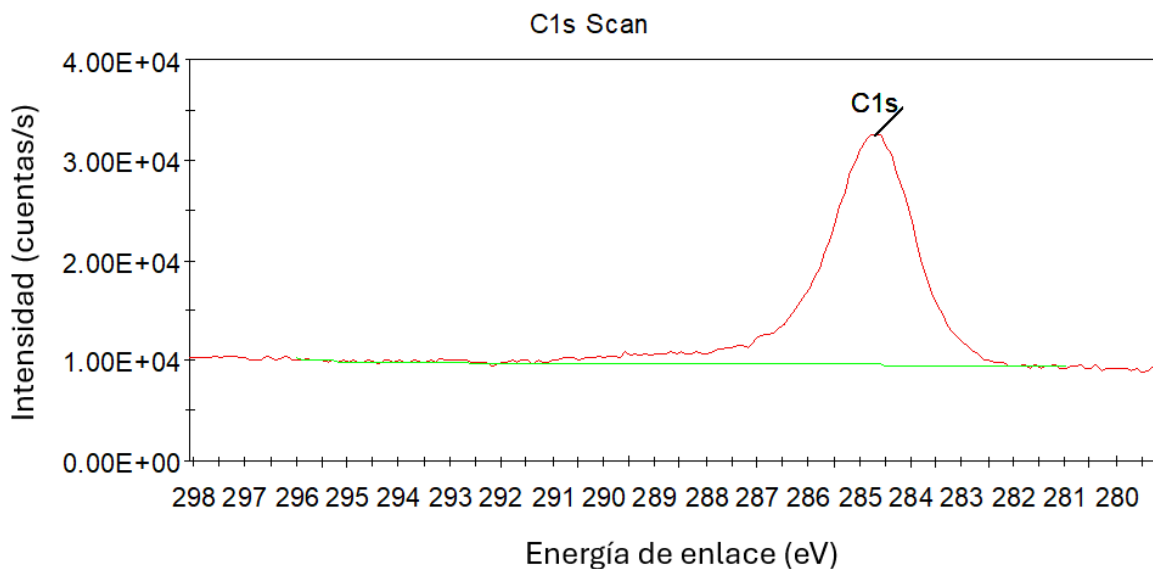


Figura 3.1.10. Espectro de alta resolución (Scan) en la región C 1s (284.8 eV) correspondiente a la muestra SBA-15:EuGa 20%.

En la **Figura 3.1.11** se muestran los resultados obtenidos para la muestra de SBA-15:EuGa al 30%, mediante el análisis *Survey* se identificaron claramente las señales correspondientes a los orbitales $\text{Eu } 3d^{5/2}$ (~ 1135 eV), $\text{Ga } 2p^{3/2}$ (~ 1118 eV), $\text{O } 1s$ (~ 532 eV) y $\text{Si } 2p$ (~ 103 eV), lo que confirma la presencia de estos elementos en la superficie del material (Tabla 3.3). Para cuantificar la composición atómica relativa, se siguió el mismo procedimiento que en la muestra al 20%, obteniéndose los siguientes porcentajes atómicos: O (61.74%), Si (28.68%), Ga (5.51%) y Eu (4.07%).

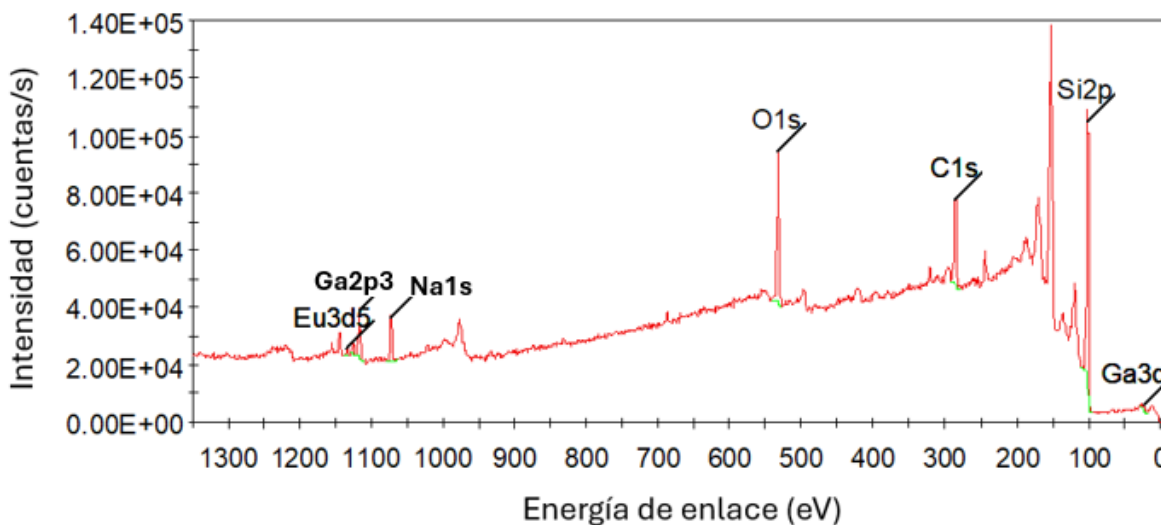


Figura 3.1.11. Espectro general (Survey) obtenido por XPS de la muestra SBA-15:EuGa al 30%.

Como complemento al análisis elemental superficial por XPS, se realizó una estimación de las proporciones másicas relativas a partir de los porcentajes atómicos detectados. Utilizando las masas atómicas de cada elemento y asumiendo un total de 100 átomos, se calculó la fracción de masa correspondiente a cada uno. Aunque el Eu representa solo el 4.07% atómico, su elevada masa atómica (151.96 g/mol) resulta en una contribución significativa a la masa total, alcanzando aproximadamente un 22.12% en proporción másica superficial. De manera similar, se estimaron las siguientes fracciones másicas: O (35.36%), Si (28.81%) y Ga (13.71%).

Tabla 3. 3. Composición superficial elemental obtenida mediante análisis XPS (Survey) de la muestra SBA-15:EuGa al 30% molar nominal.

Elemento	BE Pico (eV)	Área (P) (CPS·eV)	% Atómico	Asignación
O 1s	532.0	613,462	61.74%	Oxígeno estructural (Si–O, Eu–O, Ga–O)
Si 2p	103.1	99,283	28.68%	Tetraedros de sílice (SiO ₄)
Eu 3d5	1134.9	327,483	4.07%	Oxidación de Eu (Eu ³⁺ y Eu ²⁺ posibles)
Ga 2p3	1118.1	225,723	5.51%	Oxidación de Ga (Ga ³⁺)

Estos resultados destacan que, en términos de masa, el Eu constituye uno de los componentes superficiales más relevantes. Sin embargo, es importante señalar que para aplicaciones en

sistemas como HWCVD, lo que realmente determinará la eficiencia de transferencia y deposición de material será su porcentaje atómico, ya que este parámetro refleja de forma más directa la disponibilidad relativa de cada elemento en la superficie para procesos de evaporación y reacción.

Por otro lado, el análisis de alta resolución (*scan*) en la región del C 1s (~285 eV) mostró un único pico centrado en 284.8 eV (**Figura 3.1.12**), correspondiente a enlaces tipo C–C/C–H, sin presencia de señales asociadas a grupos carbonílicos (C=O). Esto indica que la superficie del material se encuentra limpia y libre de contaminantes orgánicos relevantes, lo cual favorece la confiabilidad del análisis por XPS. Asimismo, los resultados obtenidos a partir del escaneo de alta resolución (*Scan*) revelan un incremento en los porcentajes atómicos de los elementos incorporados, confirmando su presencia en la superficie del SBA-15. En particular, se registraron porcentajes atómicos de O de 28.71%, Si de 28.71%, Eu de 10.99% y Ga de 8.7%, lo cual confirma la incorporación efectiva de los impurificantes Eu^{+3} y Ga^{+3} en la estructura del material.

Comparando los resultados obtenidos para la muestra impurificada con 30% molar nominal, a partir de los espectros de survey, se observa que el aumento en la proporción nominal de los impurificantes se refleja en un incremento de los porcentajes atómicos de Eu y Ga: el Eu pasa de 2.69% a 4.07% y el Ga de 3.64% a 5.51%. Este comportamiento es esperado, ya que una mayor cantidad de dopantes genera un depósito más abundante de estos elementos en la superficie del material.

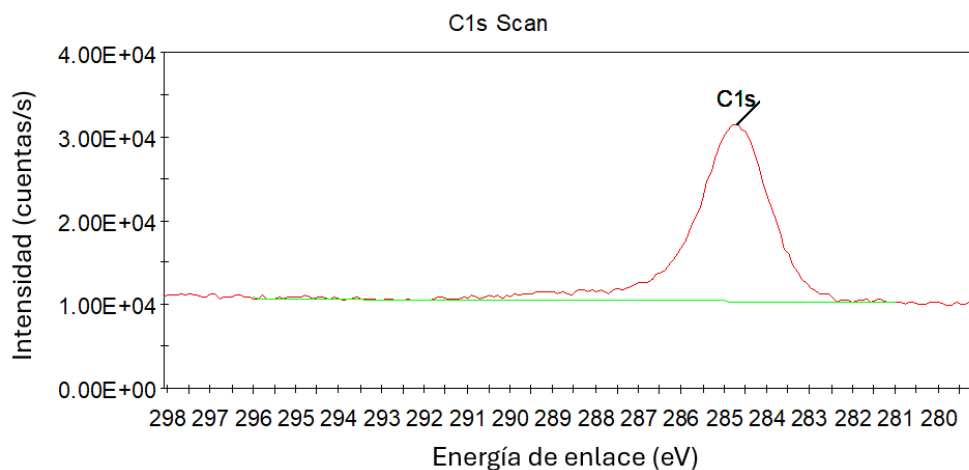


Figura 3.1.12. Espectro de alta resolución (*Scan*) en la región C 1s (284.8 eV) correspondiente a la muestra SBA-15:EuGa 30%.

No obstante, se observa que, en los análisis *survey*, el contenido superficial de Ga⁺³ es ligeramente superior al de Eu⁺³. Esta diferencia se explica considerando la distinta distribución espacial de ambos elementos en la estructura del SBA-15. Si bien el Ga⁺³ tiende a quedar retenido en la superficie externa del material, el Eu⁺³ muestra una mayor afinidad por los grupos silanol presentes dentro de los canales mesoporosos, lo que favorece su incorporación en el interior de la estructura. Esta interacción específica con la matriz silicea podría explicar por qué el Eu⁺³ es menos detectado en los análisis superficiales por XPS, a pesar de estar presente en cantidades significativas dentro del sistema, también la diferencia en el tamaño iónico y en la movilidad entre Eu⁺³ (0.95 Å) y Ga³⁺ (0.62 Å) podría influir en una dispersión menos homogénea del Eu⁺³ durante el proceso de impregnación, así como en posibles efectos de bloqueo superficial o sinergia química, donde el Ga facilita su propia estabilización desplazando parcialmente al Eu⁺³ hacia regiones menos accesibles al análisis por XPS.

Por otro lado, los resultados del escaneo de alta resolución (*scan*) muestran una diferencia más notable en las proporciones: el Eu incrementa su contenido de 3.69% a 10.99% y el Ga de 6.38% a 8.7%. Esta discrepancia sugiere que la señal del Eu⁺³ podría haber sido subestimada en los espectros *survey*, posiblemente debido a solapamientos espectrales o menor sensibilidad de detección [23]. Estos datos permiten inferir que el Eu⁺³, inicialmente incorporado en regiones más internas, comienza a acumularse también en la superficie cuando se alcanza un nivel de impurificación elevado. Este comportamiento solo se manifiesta cuando se introduce una cantidad considerable de dopante, superando la capacidad de adsorción interna y favoreciendo la saturación superficial.

Este fenómeno es coherente con los resultados obtenidos por EDS, donde también se sugiere que el Eu presenta una mayor penetración que el Ga, posiblemente debido a una mayor afinidad por los grupos silanol presentes en el SBA-15. Sin embargo, cuando el contenido de Eu⁺³ es elevado, este comienza a depositarse también sobre la superficie externa del material observado por XPS.

Estos resultados confirman que una parte importante de los impurificantes ha sido incorporada en el interior de los canales mesoporosos del SBA-15. La evidencia proporcionada por XPS se complementa con otras técnicas analíticas que respaldan esta

conclusión: la disminución del volumen de poro detectada por los análisis BET sugiere ocupación interna, la pérdida de orden estructural observada en los difractogramas de bajo ángulo (XRD) indica una alteración de la red mesoporosa por la incorporación de especies, y los mapeos por EDS revelan una distribución localizada del Eu [22, 23]. En conjunto, estos hallazgos demuestran que la funcionalización del SBA-15 con Eu^{+3} y Ga^{+3} ha sido efectiva tanto en la superficie como en el volumen del material, logrando una incorporación profunda y estructuralmente relevante de los impurificantes en su arquitectura porosa.

3.1.6 Análisis nanométrico por TEM

El análisis mediante TEM nos permite comprender con mayor detalle la estructura del material, y confirma los resultados previamente obtenidos por otras técnicas. A continuación, se presentan las imágenes correspondientes al SBA-15, adquiridas a diferentes escalas con el fin de analizar su estructura mesoporosa y evaluar los posibles cambios estructurales tras la incorporación de dos impurificantes.

La **Figura 3.1.13** muestra el SBA-15 a una escala de 100 nm. En ella se aprecia el empaquetamiento general de los dominios mesoporosos. Aunque no se distinguen claramente los canales individuales, se observa una textura homogénea y porosa, con regiones de baja densidad electrónica (zonas claras) que corresponden a los poros, generando una apariencia similar a un panal de abejas. Esta visualización es característica de la estructura del SBA-15 y ha sido ampliamente documentada en la literatura [27]. Esta vista intermedia resulta útil para corroborar la continuidad del ordenamiento mesoporoso a escalas mayores. La imagen respalda que los dominios ordenados observados a mayor aumento también se extienden de manera uniforme a lo largo de toda la muestra, lo que sugiere un crecimiento estructural homogéneo.

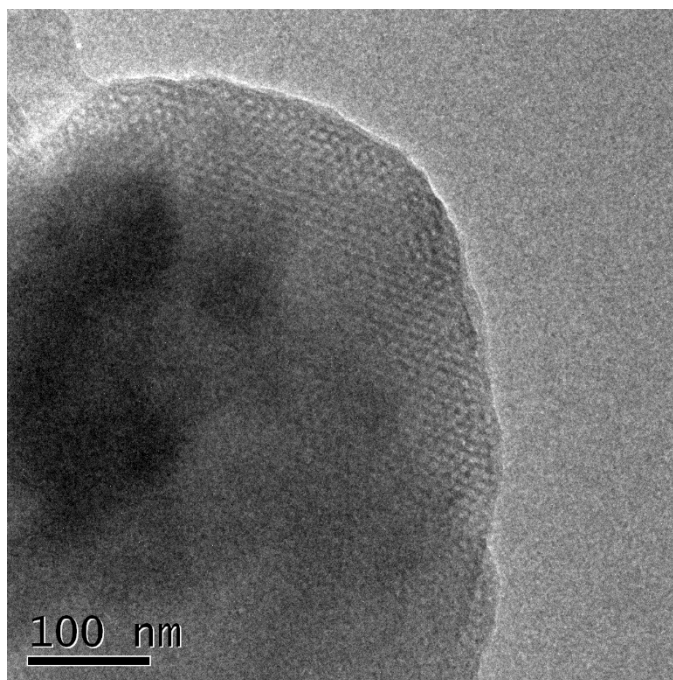


Figura 3.1.13. Micrografía obtenida por TEM de la muestra SBA-15, observada a una escala de 100 nm.

En la **Figura 3.1.14** se aprecia la estructura mesoporosa del SBA-15 a 50 nm, donde se aprecian regiones oscuras que corresponden a las paredes de SiO_2 y las claras a los poros, dispuestos en un patrón hexagonal bidimensional que coincide con los resultados de difracción de rayos X. Este orden uniforme confirma que el autoensamblaje del surfactante Pluronic P123 y la calcinación fueron exitosos, pues los canales cilíndricos de aproximadamente 5 nm forman túneles continuos sin colapsos visibles [28]. En la proyección longitudinal se observan líneas paralelas que indican la alineación de los poros, mientras que la vista transversal evidencia el arreglo hexagonal, tal como se muestra en la representación amarilla de la estructura.

A esta resolución, es característico para el patrón hexagonal (fase 2D P6mm) originalmente reportado por Zhao et al. (*Science*, 1998). La regularidad en la disposición de los poros y la ausencia de zonas amorfas confirman que la síntesis dirigida por Pluronic P123 produjo una red de canales mesoporosos bien organizada y que la eliminación del surfactante durante la calcinación se realizó correctamente.

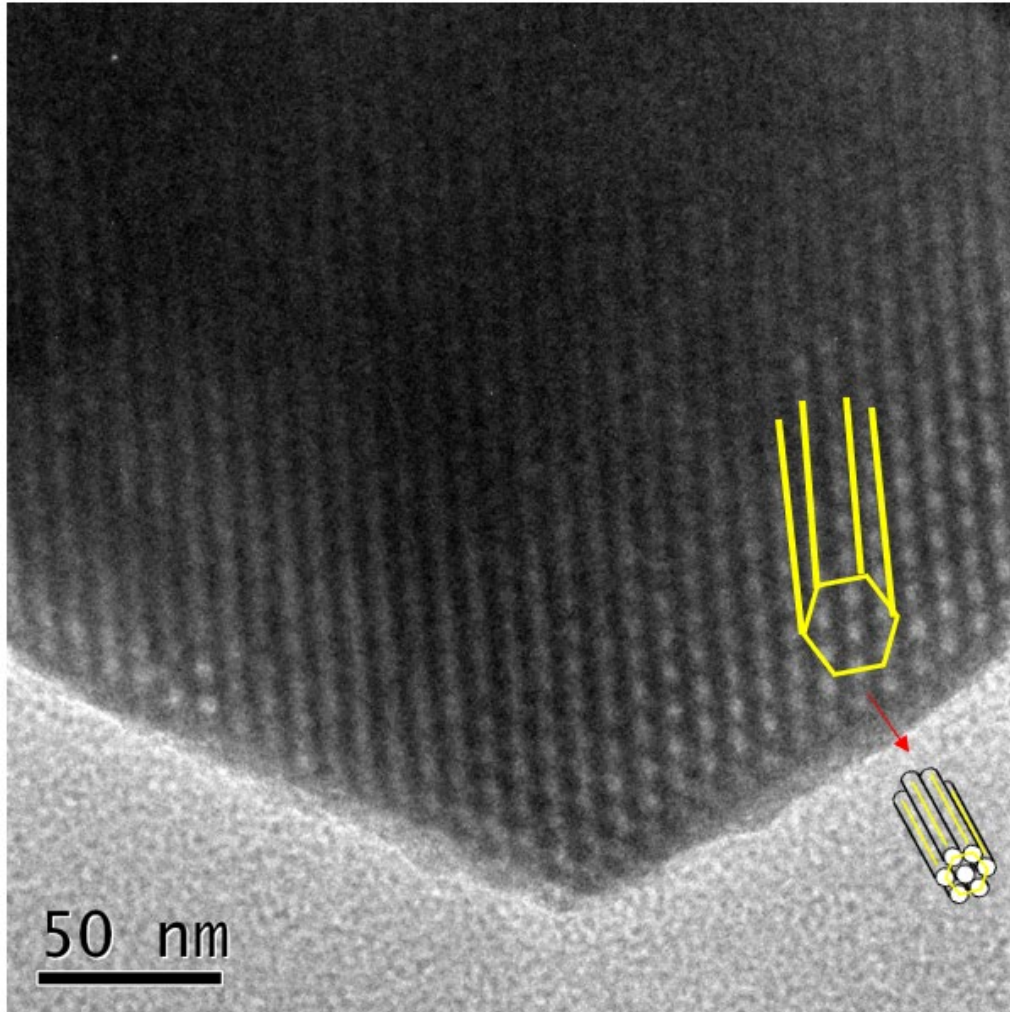


Figura 3.1.14. Micrografía obtenida por TEM de la muestra SBA-15, observada a una escala de 50 nm.

En la **Figura 3.1.15**, tomada a mayor aumento, se observan con claridad las paredes de sílice (zonas oscuras) y los canales porosos (zonas claras) característicos de la estructura mesoporosa del SBA-15. No se identifican planos reticulares definidos, lo cual es coherente con la naturaleza amorfa de la sílice, como ha sido reportado previamente en la literatura [20]. Este tipo de contraste es típico en materiales mesoporosos amorfos y confirma que los canales no han desarrollado dominios cristalinos indeseados.

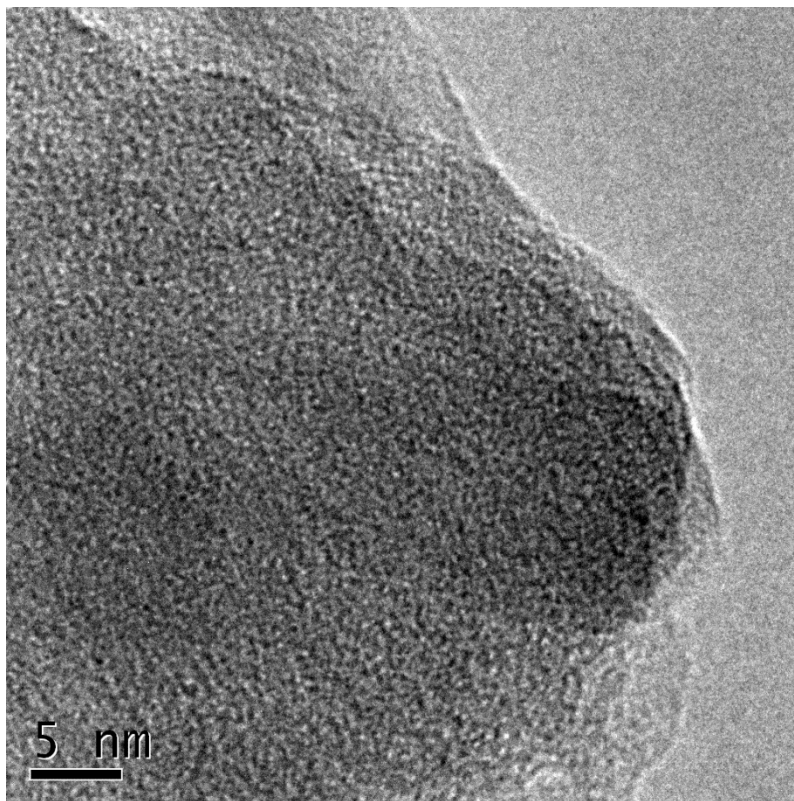


Figura 3.1.15. Micrografía obtenida por TEM de la muestra SBA-15, observada a una escala de 5 nm.

El espesor de la pared observado en la micrografía concuerda con el valor calculado a partir del parámetro de red y del diámetro de poro, correspondiente a 6.38 nm para el SBA-15 puro. Este valor es superior al diámetro medio de poro (4.94 nm), lo cual es común en este tipo de materiales, ya que la distancia entre centros de poros incluye una fracción significativa de matriz sólida. El grosor de pared es un parámetro estructural determinante, ya que influye directamente en la estabilidad y funcionalidad del material. Paredes más gruesas, como en este caso, proporcionan mayor resistencia térmica y mecánica, lo cual es beneficioso para aplicaciones que involucran altas temperaturas o cargas catalíticas. En este caso, la imagen TEM confirma que la síntesis preservó la integridad estructural del SBA-15, sin colapsos visibles ni signos de densificación, lo que respalda la efectividad de las condiciones de síntesis y calcinación empleadas.

Para la muestra de SBA-15 impurificada con 30% molar nominal de Eu^{+3} y Ga^{+3} , las imágenes se analizaron a escalas de 5 nm, 20 nm y 50 nm, con el objetivo de identificar los

efectos estructurales inducidos por la incorporación de estos elementos, en comparación con la morfología típica del SBA-15.

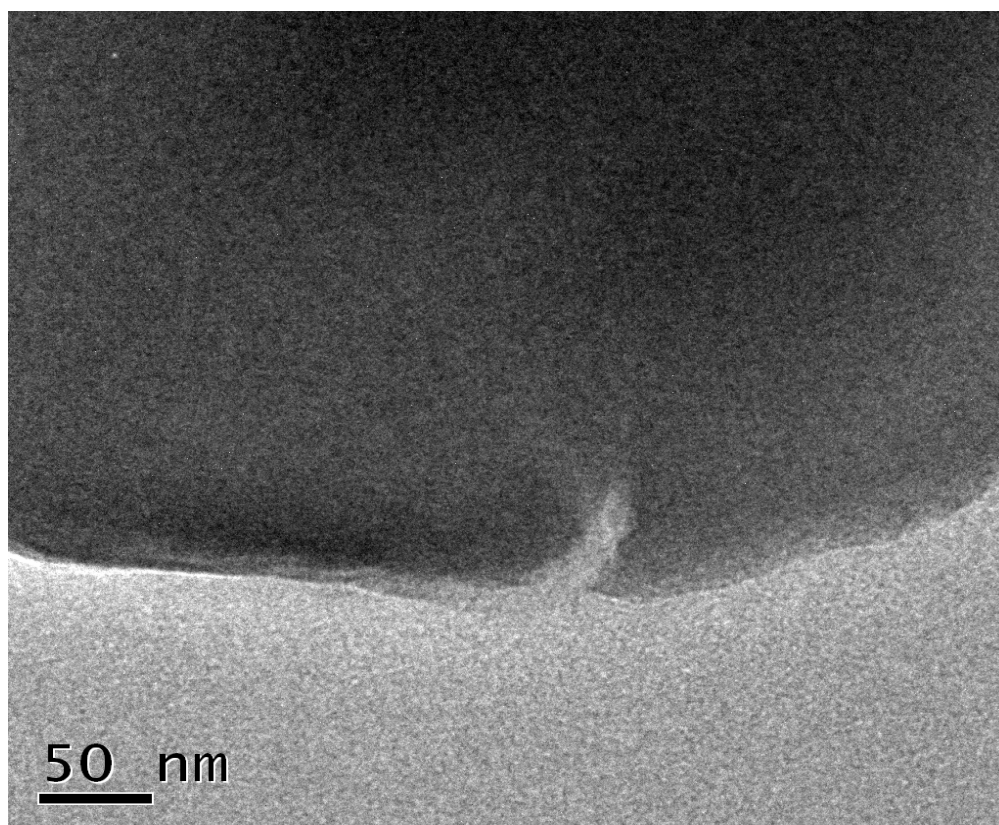


Figura 3.1.16. Micrografía obtenida por TEM de la muestra SBA-15:EuGa al 30%, observada a una escala de 50 nm.

En la imagen obtenida a una escala de 50 nm (**Figura 3.1.16**), se observa una pérdida notable de la homogeneidad estructural respecto al SBA-15 sin impurificar. Aunque la red mesoporosa no se distingue con claridad, el contraste de la micrografía sugiere la persistencia de cierta porosidad y de zonas con posible alineamiento local de canales. La aparente disminución de la porosidad no necesariamente implica un colapso estructural, sino que se atribuye al aumento en la densidad electrónica ocasionado por la incorporación de los dopantes metálicos, particularmente del Eu^{+3} , cuyo mayor peso atómico atenúa la transmisión de electrones en el microscopio, generando regiones de apariencia más oscura y homogénea.

Esta pérdida aparente de orden se relaciona con tensiones locales inducidas por los impurificantes dentro de la red de sílice, que alteran la estabilidad y el alineamiento de los canales. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura, donde se ha

demostrado que la presencia de altas concentraciones de especies metálicas distorsiona o modifica parcialmente la red mesoporosa del SBA-15 [30].

A mayor aumento (20 nm, **Figura 3.1.17**), se identifican regiones con contraste irregular, que podrían estar asociadas tanto a diferencias locales de espesor como a variaciones en la densidad electrónica del material. Dichas variaciones podrían reflejar una distribución no completamente homogénea de los impurificantes o ligeras irregularidades en la compactación de la muestra durante la preparación. La ausencia de patrones hexagonales bien definidos indica una interrupción del orden mesoporoso a escala intermedia, probablemente ocasionada por la ocupación diferencial de los sitios de anclaje por los dopantes metálicos.

La evidencia espectroscópica obtenida por XPS y EDS respalda esta interpretación. Dado que el XPS analiza las capas más superficiales (profundidad <10 nm) mientras que el EDS proporciona información composicional de mayor volumen, la detección preferencial de Ga en XPS y el predominio de Eu en EDS sugieren una distribución diferenciada de los impurificantes. El Eu^{+3} presenta una fuerte afinidad por los grupos silanol del SBA-15, lo que facilita su incorporación parcial dentro de los canales internos, mientras que el Ga tiende a permanecer más en la superficie. Esta diferenciación en la localización de los impurificantes genera tensiones heterogéneas en la red silíceo y modifica el diámetro de poro, afectando tanto la morfología como la ordenación estructural del material.

En conjunto, los resultados de TEM, XPS y EDS confirman que la funcionalización del SBA-15 con Eu^{+3} y Ga^{+3} impacta significativamente su arquitectura mesoporosa, evidenciando una interacción estructural compleja entre los impurificantes y la matriz de sílice.

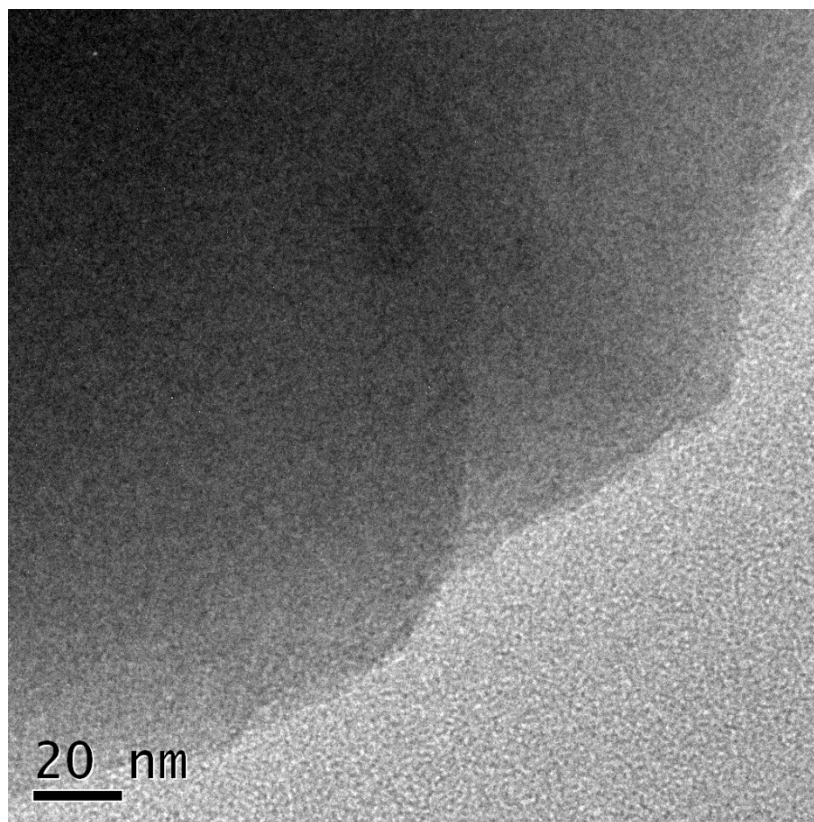


Figura 3.1.17. Micrografía obtenida por TEM de la muestra SBA-15:EuGa al 30%, observada a una escala de 20 nm.

Esta interpretación se refuerza con los análisis por XPS, los cuales muestran un aumento progresivo de la concentración superficial de Eu^{+3} conforme se incrementa la impurificación molar, especialmente a niveles del 30%, donde el Eu alcanza un 10.99% atómico en análisis de alta resolución. Estos resultados indican que el Eu^{+3} no solo ha sido incorporado en el interior de los canales, sino que también se ha acumulado en la superficie, lo cual explica la mayor densificación en ciertas regiones observadas por TEM. A diferencia del Ga^{+3} , que muestra una mayor afinidad por ubicarse superficialmente a bajos niveles de impurificación, el Eu^{+3} tiende a distribuirse en ambas zonas (interna y externa) conforme se incrementa su concentración, generando una redistribución estructural visible en la micrografía.

Estas observaciones son consistentes con los difractogramas de rayos X de bajo ángulo, en los que se evidencia una disminución en la intensidad de los picos característicos, un corrimiento angular y la aparición de señales tipo hombro (banda ancha), reflejo de un

desorden estructural y colapso parcial del arreglo hexagonal típico del SBA-15. Por su parte, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET) presentan un ciclo de histéresis tipo H_2 más abierto, señalando una mayor complejidad en la conectividad de los poros y una obstrucción inducida por los impurificantes. Esto se traduce en una disminución tanto del volumen como del diámetro medio de poro, según el análisis BJH.

Finalmente, los espectros FTIR complementan este análisis al mostrar una reducción de las bandas correspondientes a los enlaces Si–O–Si (~ 1080 y ~ 800 cm^{-1}) y una atenuación clara de las señales de Si–OH (~ 3450 cm^{-1}), lo cual indica una fuerte interacción entre los grupos funcionales superficiales del SBA-15 y los elementos impurificantes.

En conjunto, la comparación transversal entre TEM, XPS, XRD, BET y FTIR permite concluir que el material ha sido modificado estructural y químicamente de forma controlada. Esta modificación confirma que la incorporación de Eu^{+3} y Ga^{+3} en el SBA-15 ha sido efectiva, tanto en superficie como en volumen, validando su potencial como precursor sólido para la deposición de películas delgadas de SRO:EuGa mediante HWCVD.

3.2 Caracterización de las películas delgadas SRO y SRO:EuGa

A partir de los resultados estructurales y químicos previamente obtenidos para el SBA-15 impurificado, se confirma que el material es adecuado para emplearse como precursor sólido en el proceso de depósito por HWCVD. En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las películas delgadas de SRO y SRO:EuGa, derivadas de dichos precursores.

Los resultados de cada técnica de caracterización usada permiten comprender cómo influyen las distintas concentraciones de Eu y Ga sobre la estructura y las propiedades ópticas del SRO, con el propósito de alcanzar el objetivo principal de esta tesis: mejorar la emisión visible en películas delgadas de SRO. Las muestras analizadas se identifican como SRO puro y SRO:EuGa dopadas al 10 %, 20 % y 30 %, correspondiendo estos porcentajes al contenido molar nominal de los precursores utilizados en el reactor HWCVD. Es importante destacar que las películas depositadas por HWCVD no conservan la estructura mesoporosa del precursor SBA-15 utilizado como fuente sólida. Durante el proceso, las especies reactivas

derivadas del SBA-15 —principalmente fragmentos de SiO_x , SiH_x y compuestos Eu-O/Ga-O — se liberan y redepositan sobre el sustrato, originando una nueva matriz amorfa de óxido de silicio enriquecida en defectos.

3.2.1 Análisis químico estructural mediante FTIR de las películas delgadas

El espectro FTIR de las películas permite observar que, para el SRO sin dopar (**Figura 3.2.1**), se presentan bandas bien definidas que reflejan su estructura química característica. La señal más intensa en $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si , típico de la red tetraédrica amorfa del silicio oxidado [32]. Una segunda banda en $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ se asocia con vibraciones de grupos Si-OH estructurales o defectos locales de la red silícea [33,34].

En los materiales amorfos de tipo SRO, los hidroxilos Si-OH no suelen encontrarse como especies superficiales, sino incorporados dentro de la red Si-O-Si , donde originan defectos estructurales internos que se manifiestan en la región de $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ [35]. Asimismo, las bandas en 610 cm^{-1} y 566 cm^{-1} corresponden a modos de flexión O-Si-O asociados a regiones menos ordenadas del material [36], mientras que una señal en $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a vibraciones acopladas Si-H o flexiones Si-O en entornos más desordenados [37,38]. Adicionalmente, se identifica una banda débil en $\sim 1455 \text{ cm}^{-1}$, atribuida a vibraciones de flexión H-O-H o $\delta(\text{Si-OH})$ asociadas a moléculas de agua adsorbidas o a grupos silanoles residuales en la red amorfa [33,39]. En conjunto, estas bandas confirman la presencia de los enlaces característicos de un óxido de silicio subestequiométrico (SiO_x , $x < 2$), rico en defectos estructurales e hidruros residuales, típicos del material depositado por HFCVD.

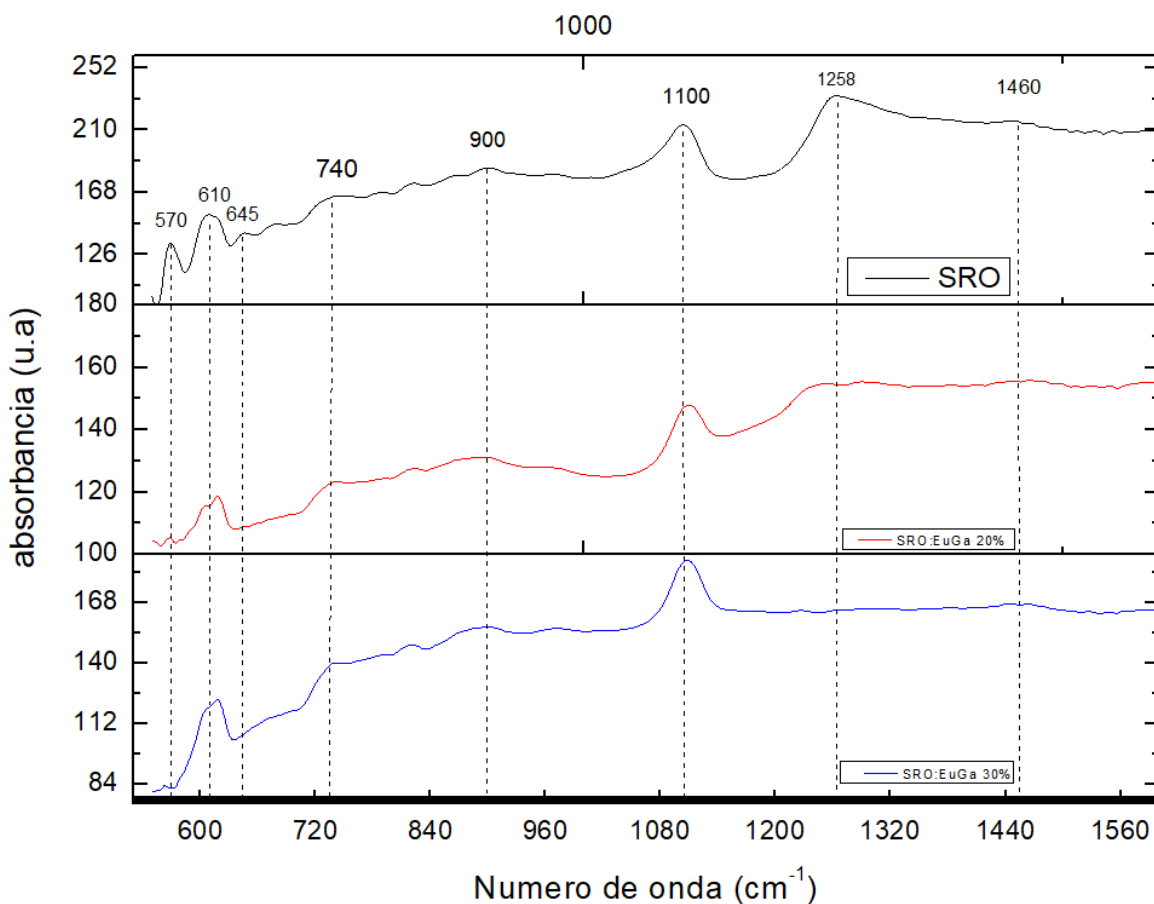


Figura 3.2.1 Espectros FTIR de las películas de SRO y SRO:EuGa al 20 % y 30 %, mostrando los cambios estructurales inducidos por el dopaje en la región de vibración de los enlaces Si–O–Si.

Al comparar los espectros del SRO con los de las películas SRO:EuGa 20 % y 30 %, se observan cambios estructurales notables que confirman la incorporación efectiva de los dopantes. La banda localizada alrededor de 570 cm^{-1} , correspondiente a los modos de flexión de los puentes Si–O–Si, disminuye significativamente debido a que los átomos de Eu y Ga se integran en la matriz del SRO, rompiendo parcialmente los enlaces Si–O–Si y favoreciendo la formación de enlaces mixtos Si–O–Ga y Eu–O–Si, lo que reduce el número de osciladores equivalentes responsables de dicha vibración [39–41]. De manera similar, el pico situado en $\sim 645\text{ cm}^{-1}$, asociado a deformaciones de Si–O–Si en regiones tensas o con subóxidos de Si, desaparece completamente en las películas dopadas. Esta desaparición indica que Eu y Ga se incorporan preferentemente en esos entornos defectuosos, eliminando los sitios estructuralmente inestables y relajando la red [42,44].

Por otro lado, la banda en $\sim 1258\text{ cm}^{-1}$, atribuida al acoplamiento entre modos Si–O–Si y Si–OH en zonas ricas en silicio ($\text{SiO}_x \approx 1$), permanece débilmente visible en la muestra con 20 % de dopaje, lo que refleja la persistencia de pequeñas regiones subestequiométricas; sin embargo, desaparece completamente al 30 %, lo que sugiere que, a mayor concentración de dopantes, estos entornos son sustituidos por enlaces Si–O–Ga y Eu–O–Si, generando una red más homogénea, menos polimerizada y con menor tensión interna [45,46].

A pesar de estas transformaciones, la banda principal en $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ se conserva en todas las películas dopadas, lo que demuestra que la red silícea base del SRO no se destruye, sino que se adapta estructuralmente para incorporar los nuevos enlaces. La persistencia de esta banda indica que los dopantes actúan como modificadores de red, capaces de distorsionar localmente los enlaces Si–O–Si sin romper la conectividad global de la matriz SiO_x . Este comportamiento confirma que la incorporación de Eu y Ga no genera fases secundarias, sino una modificación gradual y controlada del entorno químico del silicio [46,47].

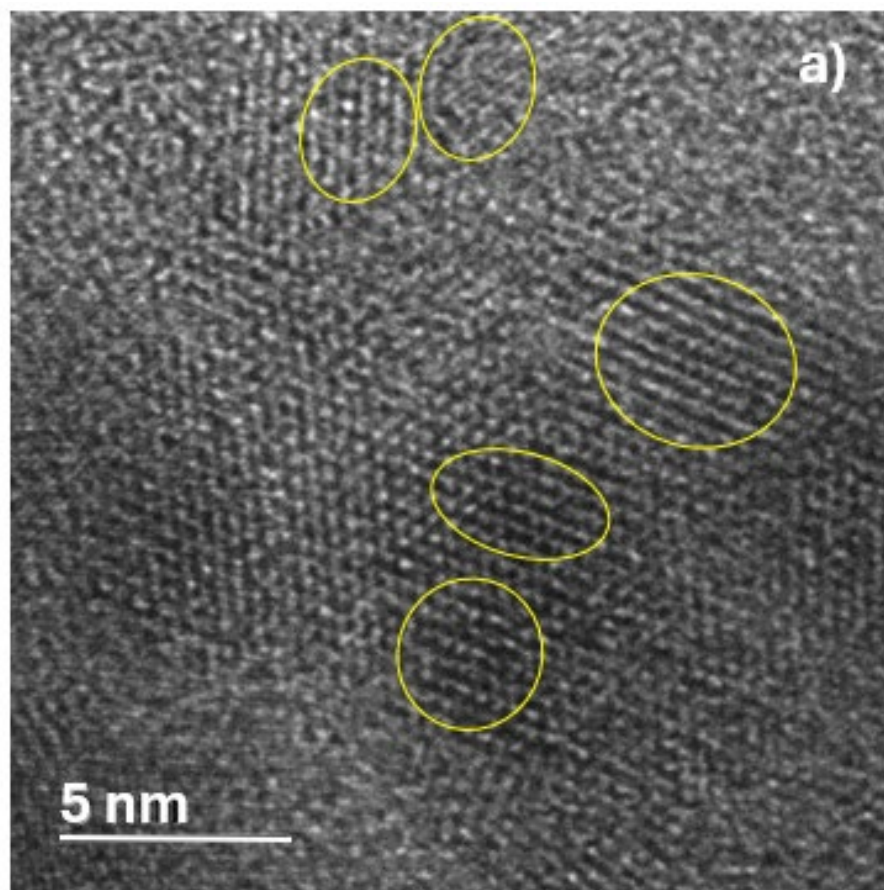
En conjunto, la disminución de las bandas entre 570 cm^{-1} y 1258 cm^{-1} , junto con la persistencia de la señal principal en $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, confirma que el dopaje con Eu y Ga provoca una transformación progresiva de la microestructura del SRO, donde los enlaces Si–O–Si tradicionales son parcialmente reemplazados por interacciones con $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ y Ga.

3.2.2 Análisis morfológico por TEM

La **Figura 3.2.2** muestra un análisis estructural detallado de una película delgada de SRO por TEM, depositada mediante HWCVD. En **Figura 3.2.2a**), obtenida a una escala de 5 nm, se observan zonas con ordenamiento atómico periódico, lo que indica la presencia de dominios cristalinos bien definidos dentro de la matriz [48]. Este patrón regular de contraste sugiere que, a pesar de la naturaleza mayoritariamente amorfa del SRO, existen regiones con estructura ordenada, es decir, Si-NCs. En **Figura 3.2.2 b**), tomada a 10 nm, se visualiza uno de estos nanocristales, resaltado en amarillo, embebido en la matriz amorfa. Además, se presenta un histograma de tamaño que resulta del análisis de 25 nanocristales, revelando un diámetro promedio de 1.9 nm con una distribución relativamente estrecha, lo cual refleja un crecimiento controlado durante el proceso HWCVD [49]. La **Figura 3.2.2 c**) muestra el análisis de transformada inversa de Fourier (IFFT) aplicado a una de estas regiones, donde se mide una distancia interplanar de 0.20 nm, correspondiente al plano (220) del silicio con

estructura cúbica tipo diamante [50]. Esta información se ve reforzada por la transformada rápida de Fourier (FFT) de la **Figura 3.2.2 d)**, que muestra un patrón de puntos brillantes con simetría radial, característico de regiones cristalinas bien definidas.

Finalmente, la **Figura 3.2.2 e)** corresponde al patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED), donde se observan anillos concéntricos nítidos y distribuidos uniformemente, lo que indica la presencia de múltiples distancias interplanares, muchas de ellas cercanas a los 2 Å. Este patrón sugiere una orientación general policristalina, confirmando que la muestra presenta una matriz amorfa con regiones cristalinas bien distribuidas, producto de la nucleación localizada inducida durante la deposición por HWCVD [51]. Estas características estructurales tienen implicaciones directas sobre el comportamiento óptico del material, particularmente en su fotoluminiscencia.



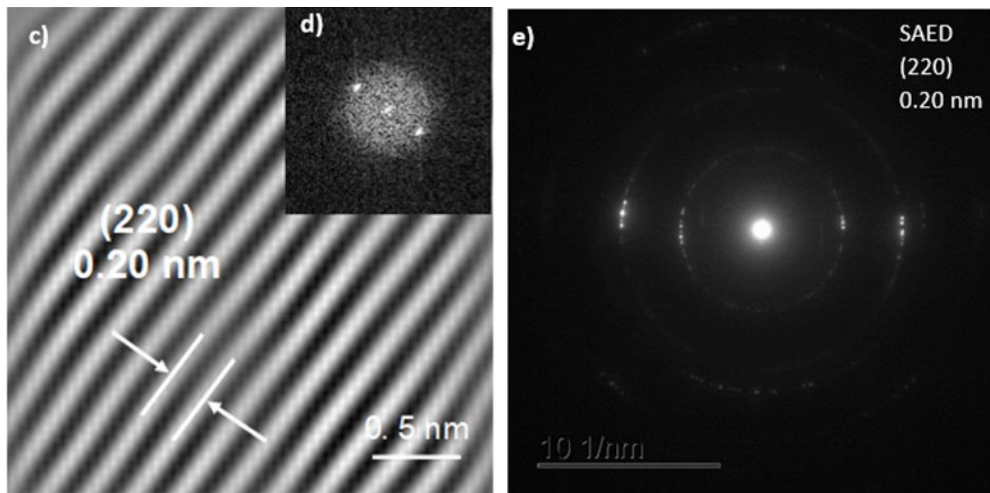
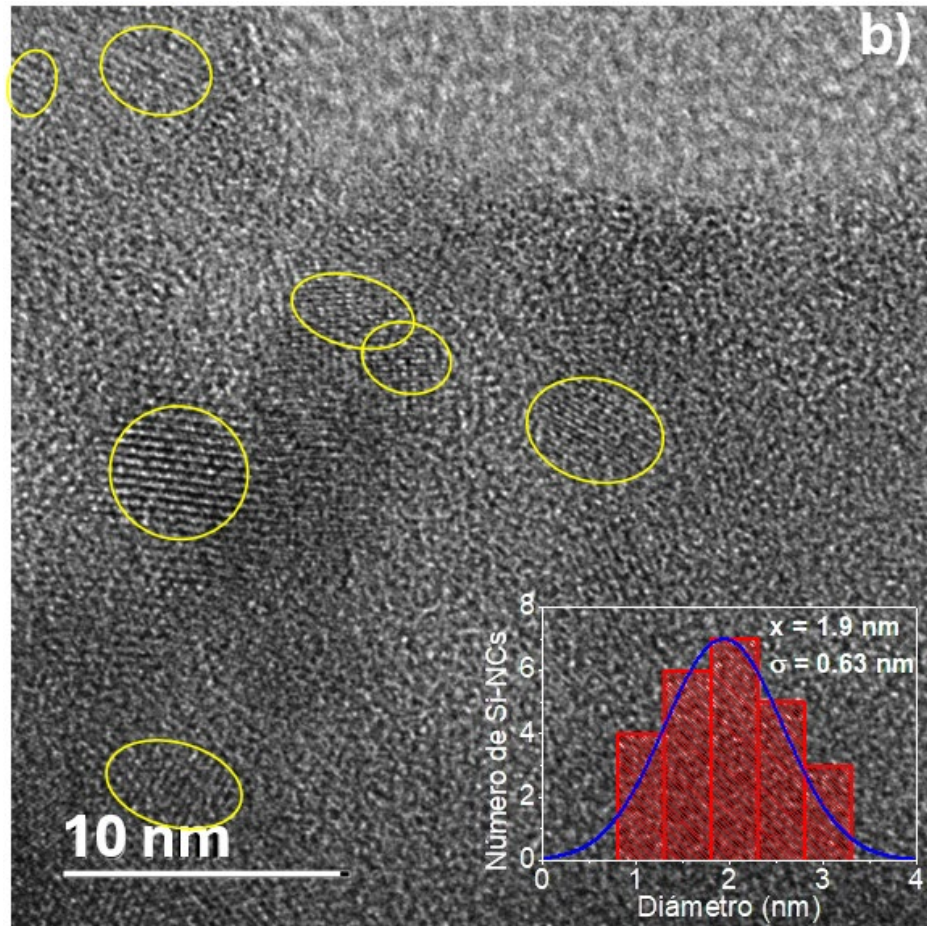


Figura 3.2.2. Imágenes TEM representativas de la película de SRO: (a) y (b) micrografías donde algunos Si-NCs seleccionados se resaltan con círculos amarillos; (c) IFFT de la región delimitada en (a); (d) FFT; (e) patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) correspondiente a la misma muestra.

La **Figura 3.2.3** muestra imágenes de TEM representativas de una película delgada de SRO dopada con Eu y Ga al 30%, sintetizada mediante HWCVD. En las micrografías (a), (b) y (c), tomadas a escalas de 10 nm y 20 nm, se observa una estructura completamente amorfa, caracterizada por una textura uniforme sin la presencia de dominios periódicos o contrastes definidos que indiquen ordenamiento cristalino. No se distinguen regiones con planos atómicos ni nanocristales aislados, lo cual sugiere que, bajo estas condiciones de dopaje y depósito, el material presenta una alta densidad de desorden estructural. Esta observación se confirma con el patrón de difracción de electrones (d), donde se aprecia un conjunto de anillos difusos sin puntos brillantes ni simetrías de red, característica típica de materiales completamente amorfos [52]. Al comparar con la película de SRO sin dopar depositada bajo las mismas condiciones, que mostraba un espectro amplio con presencia de Si-NCs embebidos en una matriz amorfa (confirmados por planos interplanares visibles y patrones de difracción con anillos más definidos), se podría deducir que la incorporación de altas concentraciones de Eu^{3+} y Ga^{3+} inhibe la nucleación y crecimiento de regiones cristalinas [53]. Este resultado sugiere que el dopaje intensivo contribuye a una estabilización amorfa más pronunciada, posiblemente debido a la distorsión de la red y a la saturación de sitios de nucleación, lo cual modifica sustancialmente la microestructura del material respecto al SRO sin dopar.

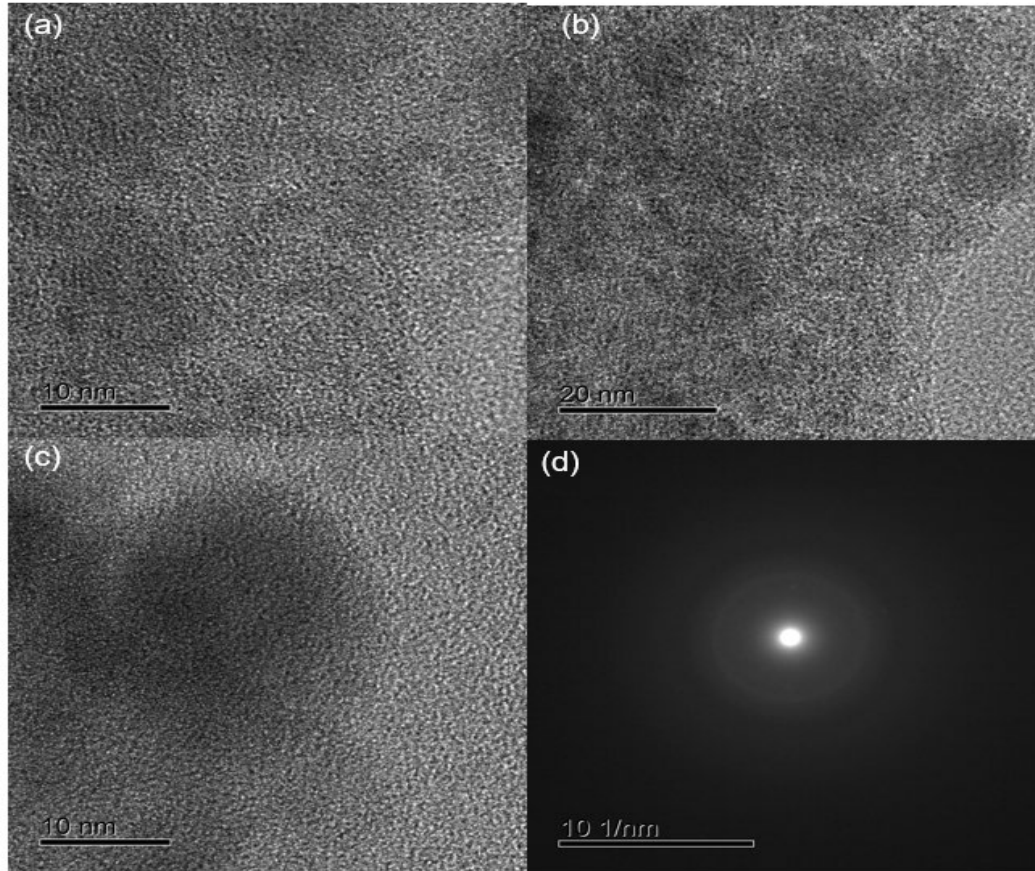


Figura 3.2.3. Imágenes TEM representativas de la película de SRO:EuGa al 30 %: (a), (b) y (c) micrografías obtenidas a diferentes escalas; (d) SAED de la muestra dopada.

La estructura completamente amorfa observada en la película de SRO:EuGa al 30 % se explica por diversos factores interrelacionados derivados del alto nivel de dopado y de las condiciones propias del proceso HWCVD, tal como fue respaldado por los resultados del análisis FTIR. En primer lugar, la incorporación simultánea de elevadas concentraciones de átomos de Eu y Ga en la matriz de óxido de silicio provoca una fuerte distorsión de la red debido a la diferencia de tamaño iónico y de estado de carga con respecto al silicio, lo cual impide la formación de un orden atómico necesario para el desarrollo de dominios cristalinos [54].

Esta interpretación se ve reforzada por los resultados de FTIR previamente discutidos, en los que se observó una pérdida de conectividad Si–O–Si y la aparición de nuevas vibraciones asociadas a enlaces Eu–O y Ga–O. Dichas modificaciones estructurales concuerdan con la pérdida de orden mesoscópico-evidenciada en las micrografías TEM,

donde no se distinguen regiones cristalinas definidas ni contrastes periódicos característicos de una red parcialmente ordenada. Esto sugiere que los dopantes metálicos inducen una reconfiguración local de los enlaces Si–O bajo nuevas coordinaciones químicas, promoviendo la formación de una red silícea más abierta y desordenada.

Por otro lado, el exceso de dopantes genera una elevada densidad de defectos estructurales —como vacancias, enlaces interrumpidos y distorsiones de coordinación— que dificultan la nucleación de regiones cristalinas. En el contexto del proceso HWCVD, la temperatura del sustrato y la cinética de crecimiento no son suficientes para favorecer la reorganización estructural necesaria para la formación de dominios estables., especialmente cuando la red ya se encuentra altamente modificada. Además, se ha propuesto que el Ga actúa como un modificador de red, rompiendo enlaces Si–O–Si y generando una estructura más abierta y amorfa, mientras que el Eu tendería a estabilizarse en vacancias oxigenadas o en sitios intersticiales con coordinación irregular [55].

En conjunto, estos resultados explican por qué, a diferencia del SRO sin dopar —donde aún se observan indicios de orden local—, la película SRO:EuGa al 30 % presenta una supresión completa del proceso de cristalización, consolidando una estructura altamente amorfa y homogénea en toda la película depositada.

3.2.3 Estudio composicional mediante EDS

El análisis EDS de la muestra de SRO:EuGa al 30 %, mostrado en la **Figura 3.2.4**, proporciona información elemental complementaria a la caracterización estructural obtenida por TEM. El espectro revela una señal intensa asociada al Ga, con un valor aparente de 64.5 % en peso. Este valor no debe interpretarse como la composición global de la película, sino como una concentración localmente enriquecida, atribuible a la naturaleza superficial del análisis y a la mayor eficiencia de emisión del Ga en la detección EDS.

Factores como la heterogeneidad composicional, la alta movilidad superficial del Ga durante el depósito por HWCVD y la mayor sección eficaz de ionización de este elemento explican su sobre-representación relativa en el espectro. Por su parte, el O y el Si presentaron proporciones del 28.3 % y 7.2 % en peso, respectivamente, lo que sugiere un entorno químico

modificado por el dopante. El Eu no fue detectado, probablemente debido a su baja concentración y a la sensibilidad limitada del EDS para elementos de tierras raras en concentraciones menores al 1 % atómico [56].

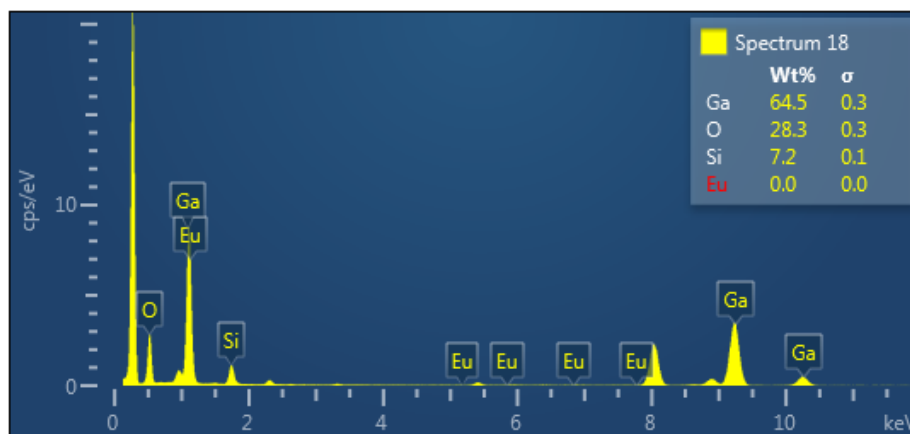


Figura 3.2.4. EDS de la película delgada de SRO:EuGa al 30 %.

Esta composición aparente es coherente con la textura amorfa observada en TEM y con la evidencia de FTIR, donde el Ga actúa como un modificador de red, promoviendo la ruptura de enlaces Si–O–Si y la formación de una estructura más abierta y desordenada [57]. Sin embargo, para confirmar la distribución real de los elementos y su proporción superficial, se requiere un análisis de alta resolución mediante XPS, el cual permite diferenciar entre especies localizadas en superficie y aquellas embebidas en el volumen de la película.

3.2.4 Análisis químico superficial por XPS.

A partir del análisis XPS de alta resolución (Scan) correspondiente a la película de SRO sin dopar depositada por HWCVD (Tabla 3.4)(**Figura 3.2.5**), se observa un espectro coherente con lo esperado para un material tipo SRO. Los datos muestran una señal dominante de Si (Si 2p) con un 79.95% atómico, seguida por oxígeno (O 1s) con 8.78%.

Aunque este valor sugiere un enriquecimiento superficial en silicio, es importante considerar que el XPS es una técnica superficial (5–10 nm de profundidad efectiva), por lo que estos valores reflejan principalmente la composición de la capa más externa de la película. En sistemas depositados por HWCVD, es común la formación de una capa

superficial rica en Si debido a la descomposición parcial de los precursores silanos y a la reducción local del óxido [58].

El espectro FTIR no muestra desplazamientos significativos de la banda de estiramiento Si–O–Si hacia números de onda menores de 1000 cm^{-1} , lo que indica que el exceso de silicio está probablemente localizado en regiones superficiales o amorfas, sin alterar de manera global la red Si–O del SRO. La posición de los picos de Si 2p ($\sim 98.85\text{ eV}$) y O 1s ($\sim 531.3\text{ eV}$) se mantiene dentro del rango característico de los subóxidos de silicio, confirmando la obtención de un material no estequiométrico con un leve enriquecimiento superficial en Si.

Tabla 3.4. Composición superficial elemental obtenida mediante análisis XPS (Scan) de SRO.

Elemento	Pico (eV)	% Atómico	Área Corregida (KE ^{0.6})	Comentario
Si 2p	98.78	90.05%	2035.93	Dominancia del silicio, característico del SRO. Confirma matriz rica en Si.
O 1s	531.02	8.78%	198.51	Menor que en SiO ₂ , consistente con un subóxido de silicio.
Ga 3d	21.91	1.02%	23.07	Rastro posiblemente por contaminación. Pico definido.
Ga 2p	1116.47	0.15%	3.47	Confirmación del Ga ³⁺ , intensidad marginal.

Se detectan rastros mínimos de Ga (Ga 3d con 2.75% y Ga 2p con 1.12%), posiblemente asociados a contaminación residual en la cámara de deposición o transferencia de muestras, ya que su presencia no forma parte del diseño experimental del SRO. Sin embargo, estas concentraciones son bajas y no afectan significativamente la interpretación principal del espectro. En conclusión, el análisis confirma que se obtuvo exitosamente una película de SRO, con una composición y características que coinciden con lo reportado en la literatura para materiales ricos en silicio, sin señales relevantes de dopantes o impurezas estructurales fuera de los niveles esperables.

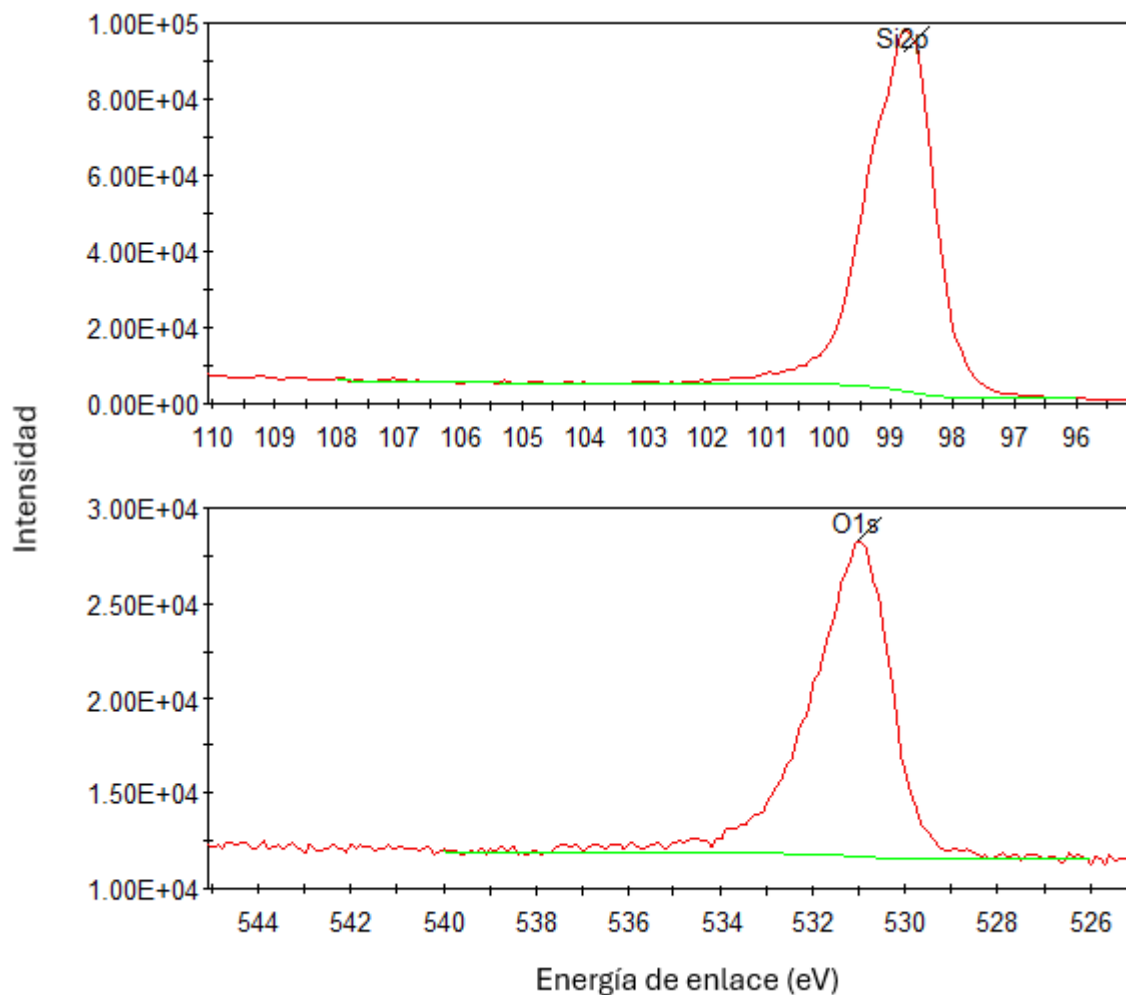


Figura 3.2.5. Escaneos de alta resolución por XPS correspondientes a las regiones Si 2p y O 1s obtenidos en la muestra de SRO.

Para la película delgada de SRO:EuGa al 30% (Tabla 3.5), el análisis XPS muestra una reducción notable en el contenido atómico de Si (Si 2p), que disminuye de 90.05% en el SRO puro a 79.95% tras el dopaje, acompañada de un incremento en la señal de oxígeno (O 1s), que aumenta de 8.78% a 16.18%. Este cambio composicional indica una modificación estructural significativa en la red de óxido de silicio, asociada a la incorporación de los dopantes metálicos. La presencia del Ga se confirma por la aparición clara de los picos característicos Ga 3d (~18–21 eV) y Ga 2p (~1118 eV) (**Figura 3.2.6**), cuya contribución combinada alcanza 3.87% atómico, evidenciando su incorporación efectiva en la matriz amorfa de SRO [59].

Tabla 3.5. Composición superficial elemental obtenida mediante análisis XPS (Scan) de SRO:EuGa al 30%.

Elemento (Asignado)	Región escaneada (eV)	Energía de Enlace (BE)	Altura (CPS)	Ancho FWHM (eV)	Área (CPS·eV)	% Atómico	Posible asignación
Ga 3d	27 a 15	18.31	861.37	2.9	5189.73	2.75%	Ga
Si 2p	108 a 96	98.85	68948.06	1.3	109928.27	79.95%	Silicio en red (SRO)
O 1s	540 a 526	531.3	25664.91	2.13	63773.65	16.18%	Oxígeno en Si–O–Si
Ga 2p	1149 a 1110	1116.84	4722.77	2.55	27813.26	1.42%	Ga ³⁺ como estabilizador y Posible Eu ^{2+/3+}

En contraste, no se detecta directamente la señal del Eu en el escaneo de alta resolución. Esta ausencia se atribuye a un traslape espectral entre la región del Ga 2p_{3/2} (~1118 eV) y la región típica del Eu 3d_{5/2} (~1135 eV), fenómeno ampliamente reportado en la literatura [60]. Dicha superposición dificulta la identificación de la contribución del Eu cuando se analizan sistemas multielementales con dopantes de baja concentración.

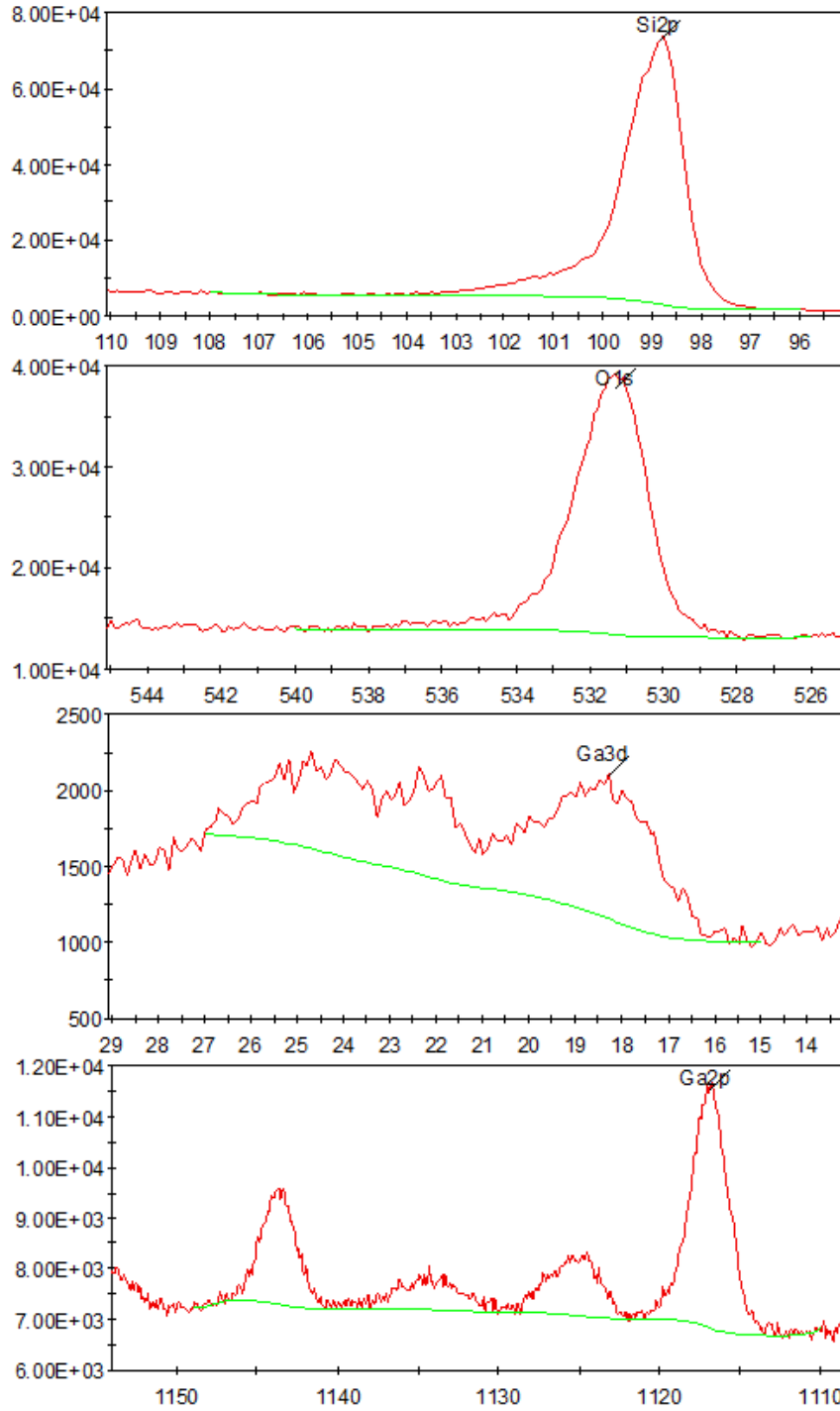


Figura 3.2.6. Escaneos de alta resolución por XPS correspondientes a las regiones Si 2p, O 1s, Ga 3d y Ga 2p obtenidos en la muestra de SRO:EuGa 30%.

No obstante, la presencia efectiva del Eu fue corroborada mediante la deconvolución espectral detallada (**Figura 3.2.7**), donde se identificaron los componentes característicos de Eu^{3+} (~ 1116 eV) y Eu^{2+} (~ 1124 eV). Este resultado confirma que el Eu se encuentra incorporado en la película, aunque en una proporción superficial menor respecto al Ga. Por otra parte, el pico Ga 3d ($\sim 18\text{--}21$ eV) se mantiene aislado de las regiones correspondientes al Eu, lo que lo convierte en una referencia confiable e independiente para verificar el dopaje con Ga dentro de la matriz del SRO.

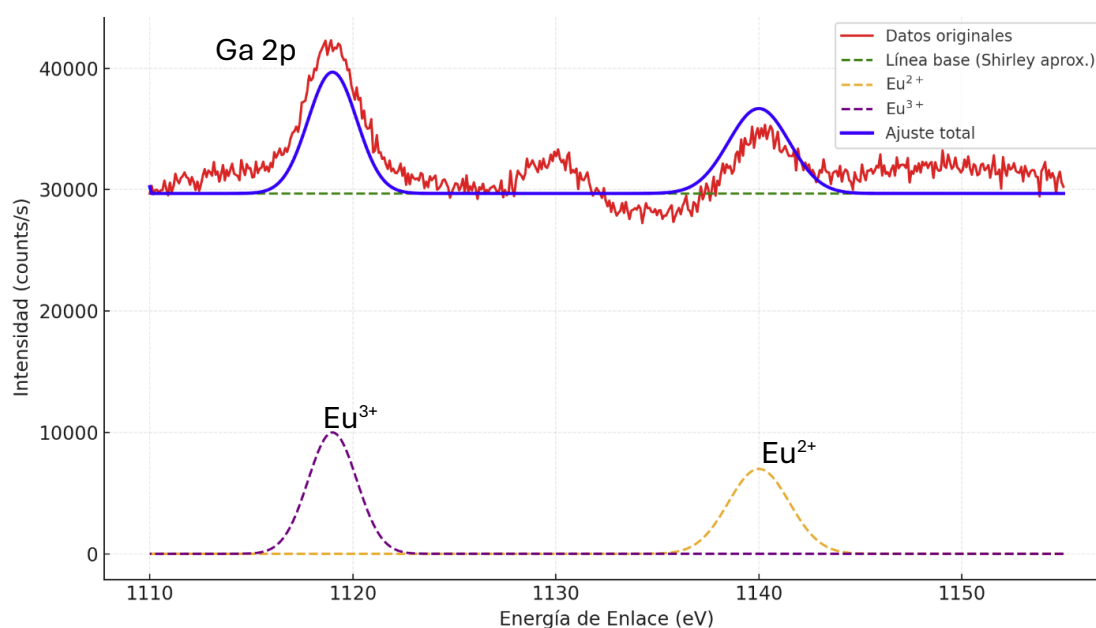


Figura 3.2.7. Deconvolución del espectro XPS en la región Eu 3d de la muestra SRO:EuGa al 30 %, ajustado mediante el método gaussiano-lorentziano (GL 30) con sustracción de fondo tipo Shirley, empleando el software CasaXPS.

La deconvolución de los espectros XPS resulta esencial para identificar con precisión las contribuciones elementales y los estados de oxidación presentes en la muestra. Con el fin de cuantificar de manera confiable la señal del Ga y eliminar el efecto de los electrones inelásticos, se aplicó una corrección de línea base tipo Shirley. Posteriormente, el análisis de alta resolución en la región Eu 3d permitió discernir las contribuciones específicas del Eu. El tratamiento del espectro se realizó utilizando el software CasaXPS, aplicando una sustracción de fondo tipo Shirley y un ajuste de picos mediante funciones Gaussiano-

Lorentzianas (GL 30). Este procedimiento permitió separar de forma reproducible las componentes correspondientes a los estados de oxidación Eu^{3+} y Eu^{2+} , optimizando la relación señal/ruido y reduciendo el error cuadrático medio del ajuste.

Como se observa en la **Figura 3.2.7**, el ajuste revela un pico intenso centrado en 1116 eV, característico del estado Eu^{3+} , y un segundo pico bien definido en torno a 1124 eV, asociado inequívocamente al estado Eu^{2+} ($3d^{5/2}$). La separación energética entre ambas contribuciones confirma la coexistencia de los dos estados de oxidación del Eu en la película. Además, la presencia de Eu^{2+} no corresponde a una mera traza marginal, sino a una especie electrónicamente activa que participa en la estructura del material, actuando como un dopante funcional clave.

3.2.5 Análisis fotoluminiscente y deconvolución espectral de las películas SRO:EuGa

Ya que se analizaron las películas de SRO y SRO dopadas, observando su composición química, los elementos obtenidos y su estructura, ahora se dispone de una base más sólida para comprender su comportamiento fotoluminiscente. Por lo tanto, se realizó un análisis de PL (**Figura 3.2.8**). En esta gráfica se comparan las curvas de emisión correspondientes al SRO, SRO:EuGa 10%, 20% y 30%. A simple vista, se observa un corrimiento significativo del pico principal de emisión desde aproximadamente 600 nm en el SRO hasta 470 nm en la muestra con mayor concentración de dopantes. Asimismo, se detecta un aumento notable en la intensidad de emisión, pasando de 1 unidad relativa en el SRO a 12 unidades relativas en la muestra SRO:EuGa al 30%.

Este incremento está influido parcialmente por el espesor de las películas, que se mantiene dentro del rango de películas delgadas (~ 190 nm para SRO y ~ 170 nm para SRO:EuGa 30%), donde una ligera reducción en el espesor disminuye la autoabsorción y mejorar la eficiencia de emisión. Sin embargo, el aumento observado es demasiado significativo para atribuirse únicamente a este factor. En consecuencia, la mejora en la fotoluminiscencia se asocia principalmente con la incorporación efectiva de los dopantes $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ y Ga^{3+} , que actúan como centros emisores y pasivadores estructurales, promoviendo recombinaciones radiativas dentro de la matriz amorfa del SRO.

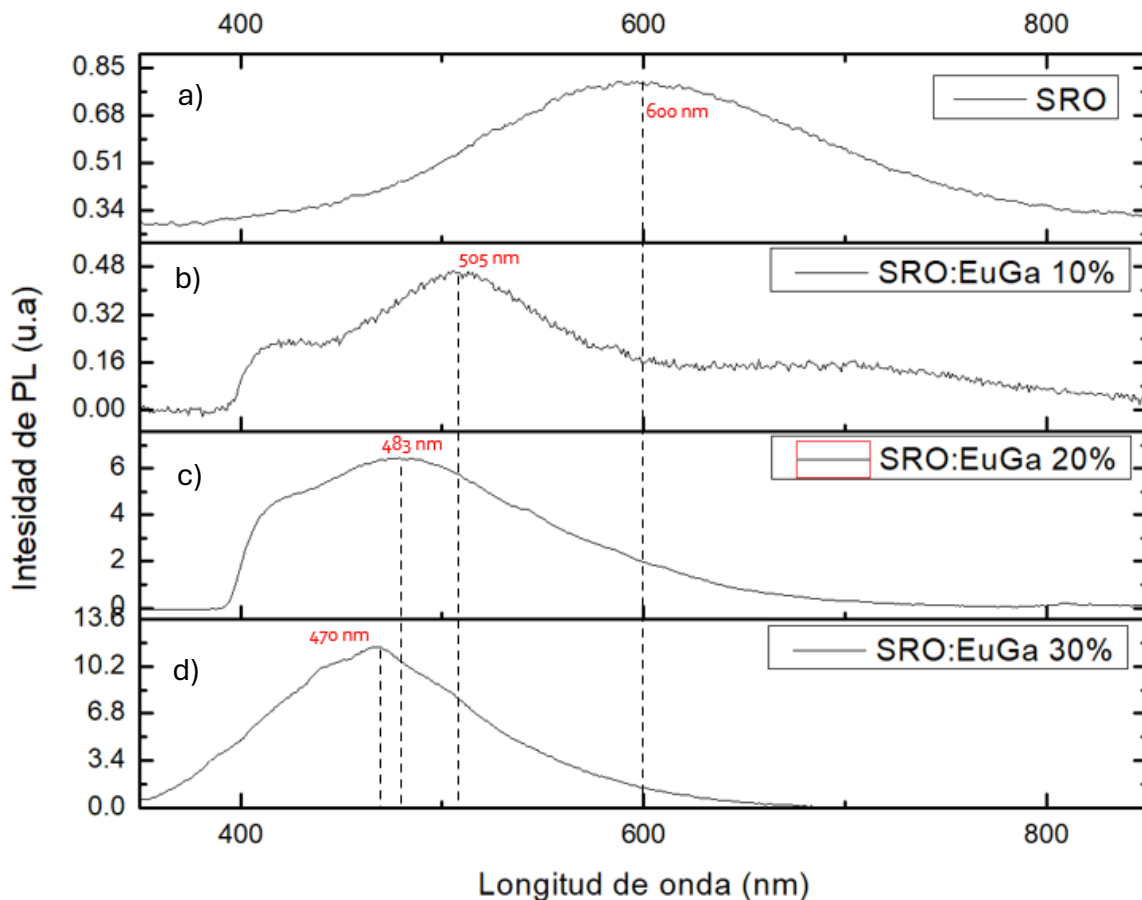


Figura 3.2.8. Espectros PL de las películas de SRO a) y SRO:EuGa al 10 % b) , 20 % c) y 30 % d).

Para el SRO (**Figura 3.2.8a**), se observa un espectro amplio con un pico de emisión centrado alrededor de 600 nm, atribuible a procesos de recombinación radiativa entre electrones y huecos atrapados en estados localizados dentro del bandgap. Estos estados se originan por defectos estructurales característicos del SRO, tales como dangling bonds, defectos tipo E' asociados a vacancias de oxígeno, y la presencia de Si-NCs formados por el exceso de Si en la matriz [61–64].

Cada uno de estos defectos introduce niveles energéticos discretos dentro de la banda prohibida que actúan como trampas para portadores de carga, facilitando la recombinación radiativa al retornar al equilibrio. En particular:

- Los enlaces libres de silicio ($\equiv\text{Si}\cdot$) generan niveles localizados aproximadamente a 0.3–0.45 eV por debajo del borde de la banda de conducción [65,66].
- Los centros E' ($\equiv\text{Si}\cdot$ en vacancias de oxígeno) producen niveles entre 1.8–2.0 eV por encima de la banda de valencia, asociados con transiciones en el rango rojo–anaranjado (580–620 nm) [67].
- Los Si-NCs, cuya presencia fue confirmada mediante TEM, presentan tamaños promedio de aproximadamente 2 nm, lo que genera efectos de confinamiento cuántico que aumentan la energía de transición hasta 2.2–2.6 eV, correspondientes a emisiones en el rango verde–azul (470–560 nm) [68].

Desde un enfoque físico más detallado, los electrones y huecos generados por excitación óptica quedan atrapados temporalmente en estos estados defectivos, lo cual reduce su movilidad y aumenta la probabilidad de recombinación radiativa, ya que los portadores permanecen confinados en potenciales locales de baja energía. Este comportamiento ha sido ampliamente descrito en sistemas de óxido de silicio enriquecido, donde la fotoluminiscencia se atribuye a recombinaciones entre estados localizados en defectos subóxidos o vacancias de oxígeno pasivadas [66, 67, 76].

El fenómeno de fotoluminiscencia observado se debe precisamente a estas recombinaciones dentro de los niveles intermedios generados por defectos estructurales, sin que necesariamente los electrones descendan directamente hasta la banda de valencia [56]. La intensidad de emisión registrada en el SRO sugiere una alta densidad de defectos emisores y una eficiencia razonable en la recombinación, atribuible a la coexistencia de regiones amorfas y nanocristalinas, donde los estados intermedios son estabilizados por la matriz de SiO_2 circundante. Además, el exceso de silicio favorece la formación de Si-NCs embebidos en la matriz, cuya presencia fue confirmada mediante análisis TEM. Estos nanocristales inducen efectos de confinamiento cuántico que elevan ligeramente la energía de recombinación radiativa y favorecen la localización de portadores en potenciales confinados. En consecuencia, los electrones confinados en estos Si-NCs se recombinan preferentemente con huecos localizados en sus inmediaciones o en defectos interfaciales, generando una emisión óptica ancha e intensa centrada alrededor de 600 nm [70].

Para la película delgada SRO:EuGa 10 % (**Figura 3.2.8b**) se observa una disminución moderada de la intensidad respecto al SRO y un corrimiento al azul del máximo, que aparece alrededor de 505 nm (~ 2.46 eV). Un primer factor que se considera responsable de la caída de intensidad es la pasivación parcial de centros emisores asociados al SRO —por ejemplo, enlaces libres de silicio ($\equiv\text{Si}\cdot$) y vacancias de oxígeno— debida a la incorporación de Ga^{3+}/Eu . La reducción de estos defectos disminuye la contribución de la banda ancha típica del SRO en la zona rojo-anaranjada (~ 600 nm) y, en consecuencia, reduce la intensidad total de PL [71].

El corrimiento al azul se atribuye a mecanismos no excluyentes:

1. Aparición de una contribución de Eu^{2+} : el co-dopaje con Ga^{3+} favorece o co-estabilizar Eu^{2+} mediante compensación de carga. La transición $5d \rightarrow 4f$ de Eu^{2+} es permitida y ancha en el rango $\sim 420\text{--}520$ nm, por lo que una banda centrada en ~ 505 nm es compatible con este emisor [72–74].
2. Modificación del tamaño/entorno de los Si-NCs: ligeras variaciones estructurales inducidas por el Ga^{3+} podrían reducir el tamaño efectivo de los nanocristales o modificar su entorno, desplazando la emisión hacia mayor energía por efecto de confinamiento cuántico [67, 75].
3. Formación de nuevos centros Ga–O/Eu–O: complejos oxo menos distorsionados generan estados emisores de mayor energía (2.4–2.6 eV), solapados con el máximo observado [71, 72].

En conjunto, la menor intensidad observada se comprende como resultado de la pasivación de defectos radiativos del SRO, mientras que el máximo en ~ 505 nm sugiere una emisión combinada entre centros Eu^{2+} , posibles Si-NCs más pequeños, y complejos Ga–O de mayor energía.

Para confirmar esta hipótesis, serían necesarias técnicas complementarias como deconvolución, con el objetivo de comprender mejor la contribución individual de cada centro emisor (**Figura 3.2.9**). Este procedimiento permitió identificar picos específicos asociados a las transiciones ópticas del Eu^{3+} y a defectos estructurales inducidos por el dopaje [61, 62].

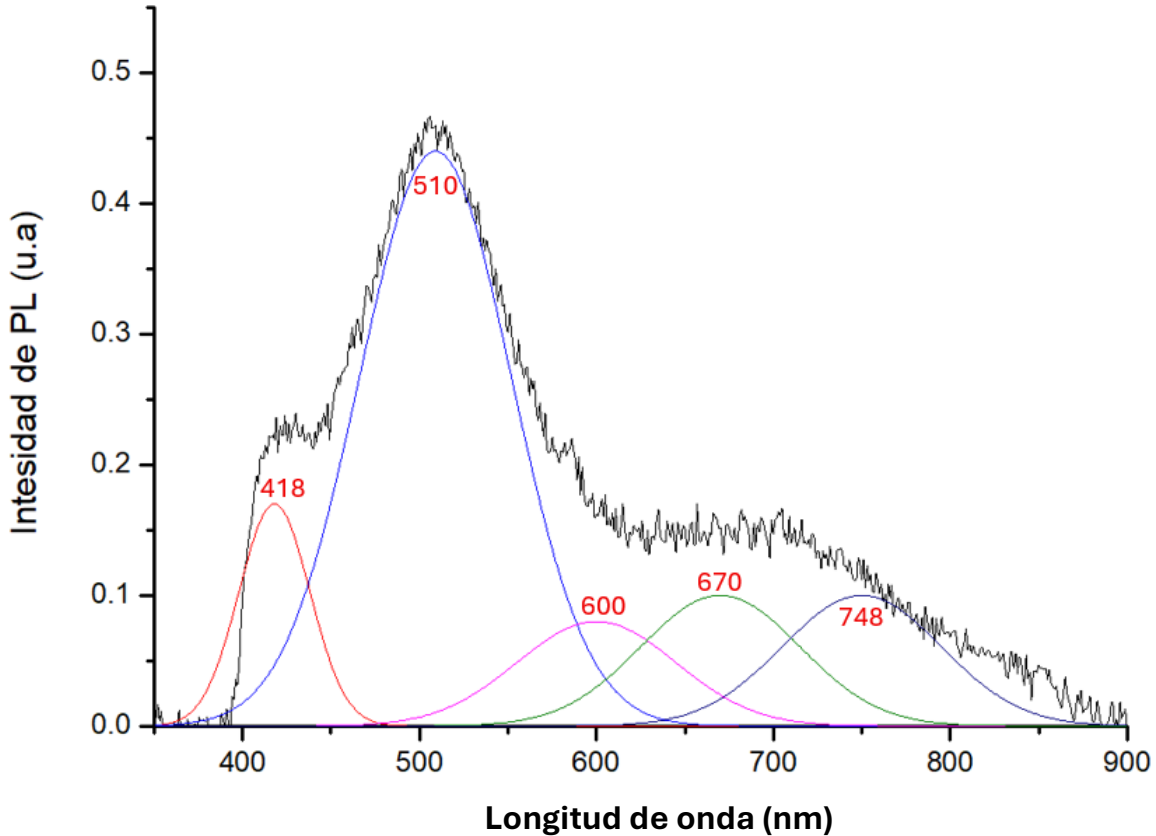


Figura 3.2.9. Deconvolución espectral del espectro PL correspondiente a la película SRO:EuGa al 10 %.

El espectro deconvolucionado revela un pico principal centrado en 510 nm, con una intensidad relativa destacada (0.44), atribuible a procesos de recombinación radiativa en centros ligados al Eu^{3+} o a complejos estructurales modificados por la presencia de Ga^{3+} [49, 51]. Esta emisión dominante indica que, incluso a bajas concentraciones, existe una incorporación efectiva de dopantes que altera favorablemente la red amorfa del SRO, promoviendo estados emisores eficientes. Asimismo, se observa un pico secundario en 418 nm (0.17 u.a.), asociado a vacancias de oxígeno o defectos superficiales activados por el dopaje, típicos de matrices amorfas modificadas [67, 69].

La presencia de emisiones adicionales en 600 nm, 670 nm y 748 nm sugiere la existencia de defectos profundos o centros emisores de baja eficiencia, cuya escasa intensidad confirma que no dominan el mecanismo de emisión. En conjunto, estos resultados reflejan una distribución heterogénea de centros emisores, donde predominan aquellos asociados al Eu^{3+} , lo que confirma que, incluso sin recurrir a técnicas estructurales, la deconvolución

espectral constituye una herramienta eficaz para evaluar el impacto del dopaje en la respuesta óptica del sistema [66, 71].

Es importante resaltar que, a esta concentración, la fotoluminiscencia total sigue siendo inferior a la del SRO sin dopar, debido a que la cantidad de dopantes aún no es suficiente para generar un número significativo de centros radiativos eficientes ni para superar los procesos no radiativos propios de la matriz amorfa. En este escenario, los dopantes podrían actuar parcialmente como trampas de recombinación no radiativa o pasivadores de defectos intrínsecos del SRO, explicando la disminución neta de la intensidad observada [69, 70].

Al utilizar precursores con dopantes al 20 % de Eu y Ga en las películas (**Figura 3.2.8c**), se observa un incremento notable en la intensidad de emisión, alcanzando aproximadamente 7 unidades relativas, acompañado de un corrimiento espectral hacia la región azul, con un pico principal centrado en 473 nm (≈ 2.62 eV). Este desplazamiento confirma una modificación estructural significativa en la matriz de SRO, atribuible a la incorporación simultánea de Eu^{3+} y Ga^{3+} , que altera los estados electrónicos asociados a defectos intrínsecos del material. El aumento de intensidad se asocia a la activación de nuevos centros emisores, principalmente ligados a transiciones intra-configuracionales del ion Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), y a la estabilización de defectos ópticamente activos favorecida por la presencia del Ga^{3+} . Este último actúa como modificador estructural, alterando la red amorfa del SRO mediante la ruptura parcial de enlaces Si–O–Si y la creación de nuevos estados electrónicos, lo que permite una mejor dispersión del Eu^{3+} en la matriz y reduce la probabilidad de formación de aglomerados no emisores (como se observa en la **Figura 3.2.3**).

A este nivel de dopaje (20 %), la emisión se atribuye predominantemente a centros Eu^{3+} , ya que el entorno químico del SRO sigue siendo relativamente oxidante. Aunque el Ga^{3+} modifica la red y mejora la dispersión del Eu^{3+} , su concentración aún no es suficiente para inducir una reducción significativa hacia Eu^{2+} . Diversos estudios han demostrado que la estabilización de Eu^{2+} requiere una compensación de carga efectiva por parte del Ga^{3+} o de vacancias de oxígeno que actúen como donadores de electrones [72–76]. Por ello, la respuesta lumínica observada a 20 % se explica principalmente por la activación radiativa de

Eu^{3+} y la pasivación parcial de defectos no emisores, mientras que el Eu^{2+} podría emerger a concentraciones mayores, donde las condiciones estructurales y electrónicas lo favorezcan.

La deconvolución espectral del espectro PL (**Figura 3.2.10**) permite identificar con mayor detalle las contribuciones individuales a la emisión. Se observan seis componentes principales centradas en 421, 473, 535, 581, 635 y 682 nm. El pico dominante en 473 nm (2.62 eV) se atribuye a la transición permitida 5d–4f del Eu^{2+} , correspondiente al entorno más estable y simétrico dentro de la matriz SRO dopada. La banda secundaria en 421 nm (2.94 eV) también se asocia a la misma transición del Eu^{2+} (Este componente no define el bandgap del host: el E_g óptico efectivo del SRO dopado se mantiene alrededor de 2.6–2.7 eV), pero originada en entornos locales más energéticos o ligeramente distintos, posiblemente vinculados a regiones con menor coordinación o mayor proximidad a defectos de oxígeno. Este comportamiento confirma que, aunque el estado Eu^{2+} está presente en baja proporción, su contribución es detectada y se encuentra parcialmente estabilizada por el Ga^{3+} , que actúa como compensador de carga y favorece la reducción local $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ [72–74].

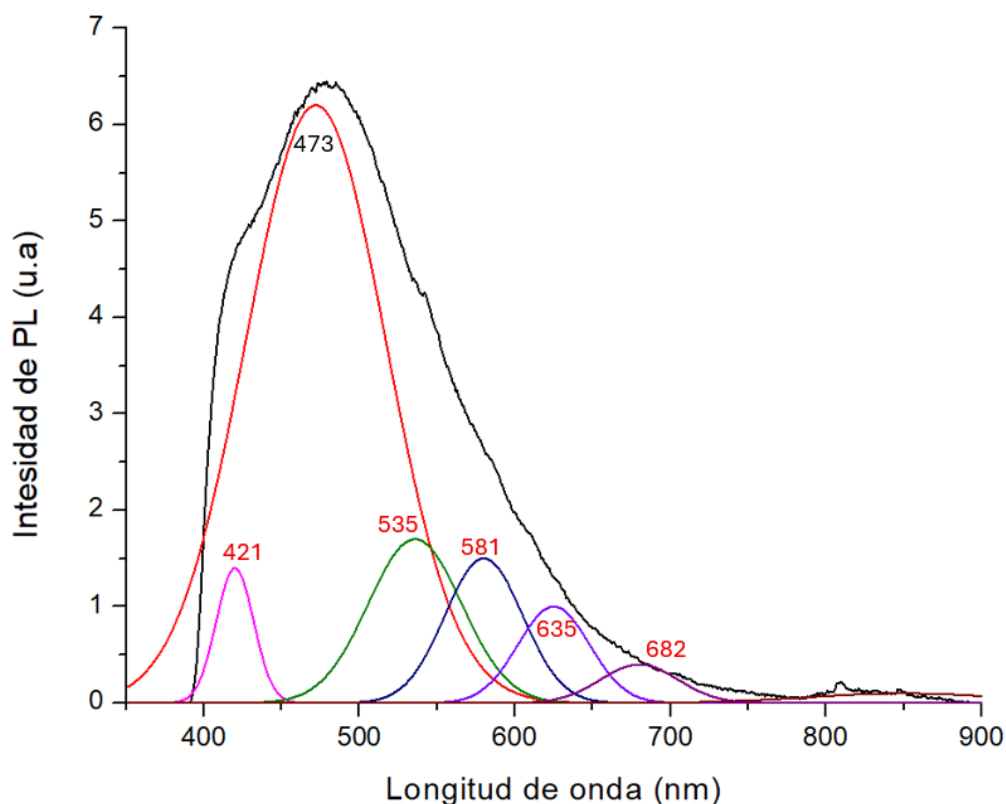


Figura 3.2.10. Deconvolución espectral del espectro PL correspondiente a la película SRO:EuGa al 20 %.

El pico en 535 nm se asocia con defectos híbridos tipo Si–O–Ga/Eu, cuya emisión corresponde a estados electrónicos perturbados por la incorporación simultánea de Ga y Eu, lo que genera nuevos centros emisores dentro de la matriz.

Por su parte, las bandas en 581, 635 y 682 nm se atribuyen a emisiones residuales de defectos estructurales típicos del SRO, tales como los NBOHC (Non-Bonding Oxygen Hole Centers), vacancias de oxígeno pasivadas y posibles contribuciones de nanoregiones Si–NCs [75, 76]. En conjunto, la combinación de estos mecanismos evidencia que el SRO:EuGa al 20 % presenta una estructura electrónicamente activa compleja, donde la interacción sinérgica entre Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ga^{3+} y defectos intrínsecos modula la densidad y energía de los centros emisores, generando una emisión multibanda con componentes distribuidas en la región azul, verde y roja.

Cuando la concentración de dopantes alcanza el 30 % en las películas de SRO:EuGa (**Figura 3.2.8d**), la intensidad de emisión fotoluminiscente alcanza su valor máximo, con aproximadamente 12 unidades relativas, mientras que el pico principal se mantiene en torno a los 470 nm, consolidando el corrimiento hacia la región azul del espectro. Este comportamiento se atribuye a una interacción intensificada entre Eu^{3+} , Ga^{3+} y la matriz amorfa de SRO, en la cual el Ga desempeña un doble papel estructural y electrónico.

Por un lado, la incorporación de Ga^{3+} altera la conectividad de la red Si–O–Si, generando defectos tipo Si–O–Ga y vacancias de oxígeno compensadas, que modifican la densidad electrónica local y crean niveles energéticos más cercanos al borde de la banda de conducción. Estos nuevos estados incrementan la energía de transición de recombinación (ΔE), provocando un desplazamiento hacia longitudes de onda menores (corrimiento al azul) [64–66].

Por otro lado, el Ga^{3+} actúa como compensador de carga, estabilizando parcialmente el estado Eu^{2+} , cuya transición $5d \rightarrow 4f$ posee una energía intrínsecamente mayor que la correspondiente al Eu^{3+} . La coexistencia de Eu^{2+} y Eu^{3+} en un entorno químicamente modificado introduce canales radiativos adicionales y disminuye las recombinaciones no radiativas, lo que se traduce en un incremento notable de la intensidad de emisión.

En este sentido, el Ga no solo introduce defectos, sino que ajusta la profundidad y simetría de los estados emisores, favoreciendo recombinaciones en la región azul y mejorando la eficiencia óptica global del material. Estos efectos se respaldan mediante los análisis FTIR, que evidencian la formación de enlaces Ga–O y Eu–O, y los resultados XPS, donde la deconvolución de la región Eu 3d revela una fracción estable de Eu²⁺ asociada al entorno químico inducido por el Ga [64, 65]. Aunque las imágenes TEM confirman que la muestra es completamente amorfa, la elevada intensidad observada sugiere que la emisión no depende de nanocristales, sino de defectos estructurales localizados —como vacancias de oxígeno, enlaces Si–O distorsionados y centros intersticiales— que actúan como niveles emisores dentro del bandgap.

En este entorno, las transiciones intra-configuracionales del Eu³⁺ (⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₂) permanecen activas y contribuyen a la emisión, aunque la participación del Eu²⁺ se vuelve progresivamente dominante conforme aumenta la concentración de dopantes y se modifica el entorno químico local.

Por lo tanto, el SRO:EuGa al 30 % representa un sistema en el que la acción sinérgica entre Eu²⁺, Eu³⁺ y Ga³⁺ genera una estructura electrónicamente compleja y altamente eficiente desde el punto de vista óptico. Para comprender con mayor detalle los mecanismos emisores involucrados y la contribución relativa de cada centro óptico, se realizó la deconvolución espectral del espectro de fotoluminiscencia, cuyos resultados se presentan en la **Figura 3.2.11**.

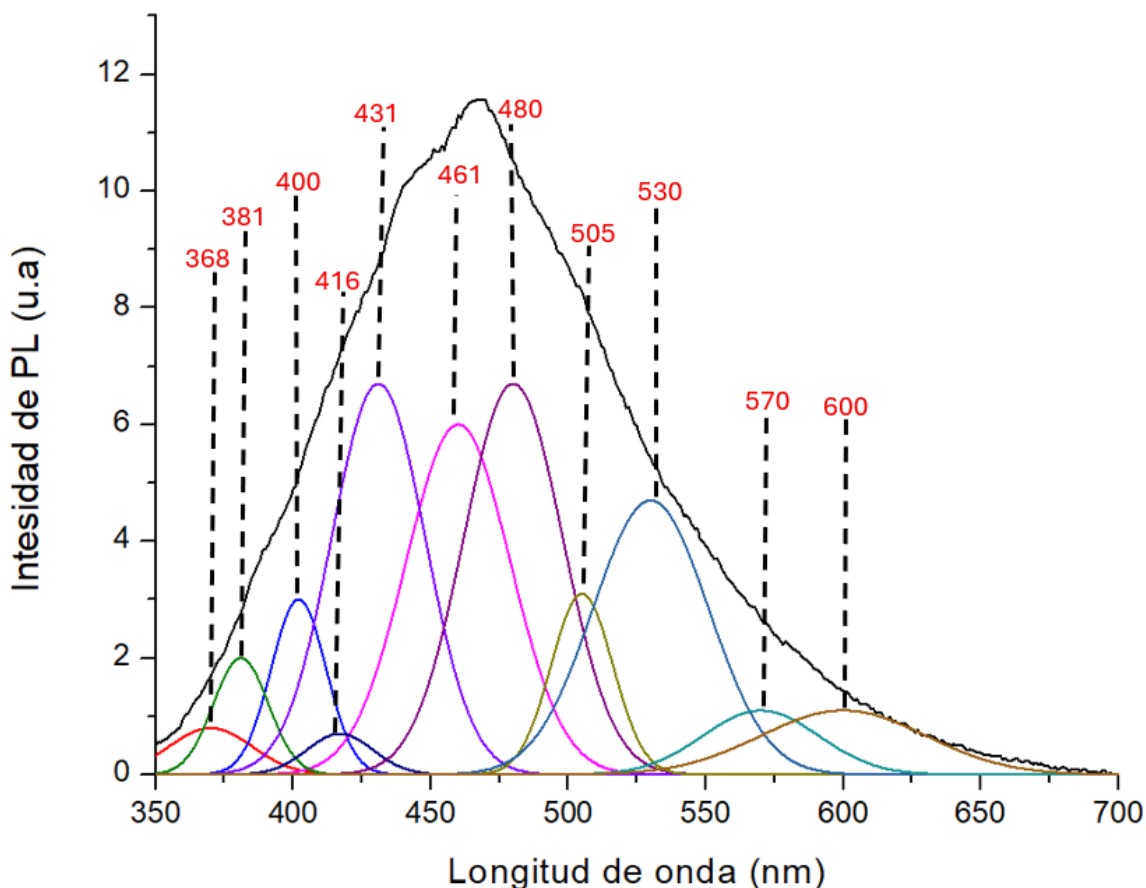


Figura 3.2.11. Deconvolución espectral del espectro PL correspondiente a la película SRO:EuGa al 30 %.

La deconvolución espectral permitió identificar once contribuciones bien definidas, con máximos principales en 431 nm y 480 nm, ambos con intensidades cercanas a 7 unidades relativas, lo que confirma la dominancia de los centros emisores asociados al Eu^{2+} y a defectos híbridos Si–O–Ga/Eu. El pico en 431 nm (2.88 eV) se asocia a la transición $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ del Eu^{2+} , evidenciando la presencia de una fracción reducida del ion en estado divalente estabilizado por la acción compensadora del Ga^{3+} [72–74].

Por su parte, la emisión a 480 nm (2.58 eV) corresponde a niveles electrónicos híbridos generados por la interacción entre los enlaces Si–O–Ga y Si–O–Eu, donde el Ga modifica el entorno local de la red silícea e induce nuevos estados dentro de la banda prohibida. El pico en 461 nm refleja transiciones mixtas Si–O–Eu, mientras que los máximos en 505 nm y 530 nm se asocian a defectos estructurales del tipo Si–O–Ga y tensiones locales dentro de la matriz amorfa. Asimismo, las emisiones en 368 nm, 381 nm y 400 nm se

atribuyen a vacancias de oxígeno (VO) y tensiones locales en enlaces siloxano, mientras que las bandas de menor intensidad en 570 nm y 600 nm corresponden a transiciones intra-4f del Eu^{3+} y estados profundos relacionados con tensiones estructurales [75–79]. El incremento en la intensidad global del espectro no se debe únicamente a la mayor concentración de dopante, sino a una evolución favorable del entorno estructural y electrónico, donde el Ga^{3+} actúa como estabilizador de Eu^{2+} y generador de nuevos centros emisores.

Este comportamiento se confirma por la correlación entre XPS, FTIR y PL, en la que se observa la formación de enlaces Ga–O y Eu–O y una proporción creciente de Eu^{2+} en la superficie del material. De esta forma, el aumento de la intensidad fotoluminiscente se explica mediante un mecanismo mixto, en el que Eu^{2+} y Eu^{3+} , junto con defectos asistidos por Ga^{3+} , participan de manera sinérgica en la emisión multibanda que abarca las regiones azul, verde y roja. En términos estructurales, el incremento en la concentración de Eu y Ga en la matriz de SRO provoca una mayor complejidad electrónica, evidenciada por el número creciente de picos en los espectros de PL tras la deconvolución. Esto se atribuye a la formación de una diversidad de centros emisores y estados intermedios dentro de la banda prohibida, producto de la distorsión local inducida por el dopaje [73, 75]. Los iones Eu^{3+} se incorporan en distintos sitios de coordinación, generando transiciones ópticas dependientes del entorno químico, mientras que el Ga^{3+} actúa como modificador estructural, introduciendo defectos Si–O–Ga y vacancias compensadas que actúan como niveles emisores eficientes [72, 75].

Finalmente, la posible formación de enlaces no convencionales como $\equiv\text{Si–O–Ga}$ y $\equiv\text{Si–O–Eu}$ permite la activación de transiciones ópticas parcialmente prohibidas en estructuras ordenadas, enriqueciendo el perfil espectral. En conjunto, estos resultados justifican el aumento simultáneo de la complejidad espectral y de la intensidad relativa conforme crece la concentración de dopantes, consolidando el papel del Ga^{3+} como elemento clave en la estabilización del Eu^{2+} y en la modulación de los estados emisores del SRO.

Referencias

- [1] H. Liu et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. X, 2004, pp. Y–Z.
- [2] M. Palos-Barba et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. X, año, pp. Y–Z.
- [3] R. Hernández Morales et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. X, año, pp. Y–Z.
- [4] H. M. Salem, R. El Sayed, A. A. Al Kahlawy, *Catalysis Today*, vol. X, 2019, pp. Y–Z.
- [5] W. Yang et al., *Nature*, 2024, pp. Y–Z.
- [6] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 77 (2005) 1–45.
- [7] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548–552.
- [8] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 2530–2542.
- [9] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir*, 13 (1997) 6267–6273.
- [10] R. Kruk, K. Tokarska, A. Kaźmierczak, M. Kozłowski, *Microporous Mesoporous Mater.*, 120 (2009) 34–40.
- [11] P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. Vallée, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 3913–3955.
- [12] V. Gómez, C. Morales, *Microporous Mesoporous Mater.*, 245 (2017) 60–68.
- [13] M. Sajid, D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 278 (2019) 260–272.
- [14] F. Gao, L. Shi, *J. Alloys Compd.*, 731 (2018) 798–808.
- [15] Y. Liu, X. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 124 (2020) 19031–19042.
- [16] Y. Wang, H. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 390 (2016) 606–614.
- [17] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., 1992.
- [18] D. Briggs, J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications, 2003.
- [19] S. E. Park, J. S. Lee, Y. D. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 10109–10116.
- [20] F. Gao, L. Shi, *J. Alloys Compd.*, 731 (2018) 798–808.
- [21] Y. Liu, X. Chen, D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 301 (2020) 110230.
- [22] Y. Wang, H. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 390 (2016) 606–614.
- [23] J. Liu, X. Zhang, Y. Yan, *J. Rare Earths*, 36 (2018) 1180–1188.
- [24] R. Kumar, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 4462–4470.
- [25] F. Z. El Berrichi et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. X, año, pp. Y–Z.
- [26] K. Quiroz Estrada, M. Esparza Schulz, C. Felipe, *J. Compos. Sci.*, 6 (2022) 344.
- [27] F. Z. El Berrichi et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. X, año, pp. Y–Z.
- [28] K. Quiroz Estrada, M. Esparza Schulz, C. Felipe, *J. Compos. Sci.*, 6 (2022) 344.
- [29] S. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. X, año, pp. Y–Z.
- [30] M. Humayun, *J. Rare Earths*, vol. X, año, pp. Y–Z.
- [31] W. Li, J. Liu, D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.*, 76 (2004) 51–60.
- [32] G. Lucovsky, K. D. Keefer, J. C. Mikkelsen, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1900–1905.
- [33] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, 1990.

- [34] L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids*, 239 (1998) 16–48.
- [35] G. Lucovsky, M. P. Seah, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19 (1981) 865–869.
- [36] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts* (3rd ed.), Wiley, 2001.
- [37] J. Tauc, F. Abeles (Eds.), *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, 1970.
- [38] S. Dutta, S. C. Ray, D. Jana, *Appl. Surf. Sci.*, 351 (2015) 276–284.
- [39] A. F. Zatsepin et al., *J. Lumin.*, 132 (2012) 1384–1390.
- [40] G. I. Dovbeshko et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 364 (2013) 29–35.
- [41] C.-C. Lee, S.-H. Chuang, *Thin Solid Films*, 550 (2014) 500–506.
- [42] A. Anedda, C. M. Carbonaro, P. C. Ricci, *J. Non-Cryst. Solids*, 322 (2003) 13–20.
- [43] M. A. S. Kalceff, M. R. Philips, *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 3122–3134.
- [44] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 173 (2000) 1–38.
- [45] N. Ohta et al., *J. Appl. Phys.*, 110 (2011) 023517.
- [46] L. Skuja, K. Kajihara, *J. Non-Cryst. Solids*, 451 (2016) 65–84.
- [47] P. Tapas et al., *Mater. Chem. Phys.*, 232 (2019) 53–62.
- [48] J. Linnros, *J. Appl. Phys.*, 86 (1999) 6128–6135.
- [49] T. Shimizu-Iwayama, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 6018–6024.
- [50] H. I. Smith, *Thin Solid Films*, 461 (2004) 262–269.
- [51] A. Morales-Sánchez, *Mater. Sci. Eng. B*, 177 (2012) 305–312.
- [52] F. Priolo, *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 4936–4944.
- [53] G. Franzò, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1994) 2235–2237.
- [54] S. V. Eliseev, *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 523–529.
- [55] R. B. Wehrspohn, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 144–150.
- [56] C.-C. Lee, S.-H. Chuang, *Thin Solid Films*, 550 (2014) 500–506.
- [57] H. Li, Q. Huang, X. Xu, D. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, 351 (2015) 510–518.
- [58] D. Briggs, J. T. Grant (Eds.), *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications, 2003.
- [59] N. Ohta, T. Fujita, K. Shinozaki, *J. Appl. Phys.*, 110 (2011) 023517.
- [60] P. Tapas, S. Singha, D. Jana, *Mater. Chem. Phys.*, 232 (2019) 53–62.
- [61] L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids*, 239 (1998) 16–48.
- [62] G. Pacchioni, L. E. Iton, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 153414.
- [63] X. Liu, X. Zhang, J. Wang, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 063101.
- [64] A. Matsuda, M. Kondo, *J. Non-Cryst. Solids*, 266–269 (1999) 905–912.
- [65] G. Lucovsky, M. P. Seah, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19 (1981) 865–869.
- [66] L. Skuja, K. Kajihara, *J. Non-Cryst. Solids*, 451 (2016) 65–84.
- [67] A. Stesmans, V. V. Afanas'ev, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 2449–2455.
- [68] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 5565–5573.

- [69] M. Vázquez, R. Rodríguez, M. López, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 123104.
- [70] S. Dutta, S. C. Ray, D. Jana, *Appl. Surf. Sci.*, 351 (2015) 276–284.
- [71] X. Chen, C. Xu, L. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, 282 (2013) 491–497.
- [72] N. Ohta, T. Fujita, K. Shinozaki, *J. Appl. Phys.*, 110 (2011) 023517.
- [73] P. Tapas, S. Singha, D. Jana, *Mater. Chem. Phys.*, 232 (2019) 53–62.
- [74] P. R. Rao, T. R. N. Kutty, *J. Phys. Chem. Solids*, 61 (2000) 295–302.
- [75] D. C. Agarwal, P. Ghosh, D. Jana, *J. Lumin.*, 178 (2016) 399–406.
- [76] J. Tauc, F. Abeles (Eds.), *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, 1970.
- [77] Y. Chen, X. Li, Y. Wang, *Opt. Mater.*, 70 (2017) 149–157.
- [78] M. Chandrasekhar, B. S. Reddy, *Opt. Mater.*, 108 (2020) 110197.

Conclusiones

Las investigaciones realizadas en esta tesis doctoral, enfocadas en el crecimiento de películas de SRO dopadas con Ga y Eu para la mejora de la emisión luminiscente en la región visible, han permitido establecer las siguientes conclusiones fundamentales:

Síntesis y Caracterización del Precursor SBA-15:

- La síntesis de SBA-15 resultó un material mesoporoso con estructura hexagonal ordenada ($P6mm$), paredes de sílice bien definidas y alta porosidad que lo hacen adecuado como material precursor.
- La impurificación post-síntesis del SBA-15 con Eu^{3+} y Ga^{3+} , a proporciones molares nominales del 10%, 20% y 30%, fue efectiva. El proceso de impregnación permitió la incorporación de ambos impurificantes en la red mesoporosa, aunque con diferencias en su distribución espacial.
- Los análisis texturales mediante isoterma de adsorción-desorción de N_2 (métodos BET y BJH) revelaron que la incorporación de Eu^{3+} y Ga^{3+} , especialmente a altas concentraciones (30%), induce un cambio significativo del orden mesoporoso del SBA-15. Se observó un incremento en el tamaño de poro y una mayor heterogeneidad estructural, lo que sugiere una obstrucción parcial o total de los poros y una distribución no uniforme de los impurificantes.
- XRD en configuración rasante a bajo ángulo respaldó esta conclusión, mostrando una disminución en la intensidad, ensanchamiento y desplazamiento de los picos de difracción característicos (100) y (110) del SBA-15 impurificado al 20% y, notablemente, la desaparición del pico de difracción (110) al 30%, indicando una pérdida progresiva del orden mesoestructural con el aumento de la concentración de impurificantes.
- La espectroscopía FTIR de los polvos impurificados evidenció cambios estructurales en la red de sílice, como una disminución en la intensidad y un ensanchamiento de las bandas Si–O–Si, lo que es coherente con la incorporación de los impurificantes y la consiguiente distorsión de la red. La

aparición de posibles enlaces Si–O–Eu y Si–O–Ga fue sugerida por modificaciones espectrales.

- Los análisis de SEM-EDS confirmaron la morfología rugosa del SBA-15 y la presencia de Eu^{+3} y Ga^{+3} en las muestras impurificadas. Se observaron acumulaciones superficiales de Eu (debido a su mayor atomicidad y tamaño iónico), mientras que el Ga^{+3} mostró una tendencia a una incorporación más profunda en los poros, evidenciando una distribución heterogénea entre ambos impurificantes.
- XPS confirmó la presencia de Eu^{+3} y Ga^{+3} en la superficie del SBA-15 impurificado, validando las concentraciones de las especies impurificantes.
- Las micrografías de TEM del SBA-15 puro confirmaron su estructura hexagonal ordenada con canales cilíndricos, mientras que en el SBA-15:Eu,Ga al 30%, se observó una notable pérdida de homogeneidad y distorsión de la organización mesoporosa, con interrupciones en las paredes de sílice, lo que es consistente con la incorporación y acumulación de los dopantes.

Crecimiento y caracterización de Películas de SRO y SRO:EuGa:

- Las películas de SRO sin dopar depositadas mediante HWCVD mostraron la formación de Si-NCs embebidos en una matriz amorfa, con un diámetro cristalino promedio de 1.9 nm. Esto se confirmó por imágenes TEM de alta resolución, patrones de SAED con anillos nítidos, y análisis del FFT.
- La incorporación de altas concentraciones de Eu^{3+} y Ga^{3+} (30%) en las películas de SRO, en contraste, resultó en una estructura completamente amorfa, sin la presencia de nanocristales ni ordenamiento periódico detectables por TEM. Esto sugiere que el dopaje a altos porcentajes nominales inhibe la nucleación y el crecimiento de regiones cristalinas en la matriz de SRO.
- Los espectros FTIR de las películas de SRO dopadas confirmaron la incorporación exitosa de Eu y Ga, evidenciada por la desaparición y

modificación significativa de las bandas vibracionales características del SRO sin dopar (especialmente 1266 cm^{-1} y 1100 cm^{-1}) y la aparición de nuevas bandas asociadas a enlaces metal-oxígeno (Eu–O, Ga–O), indicando una alteración substancial de la red silícea.

- El análisis elemental por EDS en las películas SRO:EuGa al 30% mostró una alta concentración de Ga (64.5% en peso) y O (28.3%), con un bajo contenido de Si (7.2%). El Eu no fue detectado por EDS en estas películas, lo que sugiere una concentración extremadamente baja o una distribución no uniforme que lo colocaba por debajo del límite de detección o en regiones no analizadas.
- La XPS de las películas de SRO sin dopar confirmó una composición rica en Si (79.95% Si, 16.18% O), consistente con el material subestequiométrico deseado. En las películas SRO:EuGa al 30%, XPS confirmó la reducción de Si y el aumento de O, y la presencia de Ga. Mediante deconvolución espectral, se logró identificar y confirmar la presencia del estado de Eu^{2+} además del Eu^{3+} , indicando que el Eu^{2+} es un dopante funcional clave.
- Las mediciones de fotoluminiscencia (PL) revelaron un impacto significativo de la dopaje. En términos comparativos, la evolución fotoluminiscente de las películas de SRO y SRO:EuGa muestra una transición progresiva desde una emisión dominada por defectos intrínsecos hacia una emisión controlada por centros activadores dopantes. En el SRO puro, la fotoluminiscencia se origina principalmente en defectos estructurales —como vacancias de oxígeno, enlaces Si–O no saturados y nano regiones de Si— que generan una banda ancha centrada en $\sim 600\text{ nm}$ ($\approx 2.07\text{ eV}$), típica de recombinaciones en estados localizados dentro del bandgap.
- Con el co-dopaje al 10 % de Eu y Ga, se observa una ligera disminución de la intensidad y un corrimiento espectral al azul ($\sim 505\text{ nm}$, $\approx 2.46\text{ eV}$), atribuible a la pasivación parcial de defectos radiativos y a la formación inicial de complejos Eu–O y Ga–O que comienzan a modificar la red amorfa del SRO. A esta concentración, la emisión sigue siendo predominantemente debida a Eu^{3+} , con baja participación de Eu^{2+} . A medida que la concentración aumenta

al 20 %, la intensidad crece notablemente y el máximo de emisión se desplaza a ~ 473 nm (≈ 2.62 eV). Este comportamiento indica la activación efectiva de centros emisores Eu^{3+} , junto con una modificación sustancial del entorno químico local inducida por Ga^{3+} . Se mantiene un régimen mayormente oxidante, aunque con indicios de reducción parcial $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, confirmados por la deconvolución espectral.

- Finalmente, al 30 % de dopaje, la emisión alcanza su máxima intensidad (~ 12 u.a.) y se consolida el corrimiento azul (470 nm, ≈ 2.64 eV). En esta etapa, la acción sinérgica de Ga^{3+} y Eu^{2+} domina el proceso óptico: Ga induce defectos tipo Si–O–Ga, redistribuye el Eu y estabiliza la fracción Eu^{2+} , lo que potencia las transiciones $5d \rightarrow 4f$ del Eu^{2+} y eleva la eficiencia cuántica global del sistema.

En conjunto, los resultados demuestran que el aumento gradual de dopantes transforma el SRO desde un emisor por defectos estructurales hacia un material dopado funcionalmente, donde la combinación controlada de $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ y Ga^{3+} optimiza tanto la energía de emisión como la intensidad fotoluminiscente, consolidando la eficacia del SRO:EuGa como sistema óptico ajustable en la región visible.

En síntesis, esta tesis demuestra la viabilidad de utilizar SBA-15 como precursor sólido para la síntesis de películas de SRO dopadas con Eu y Ga mediante HWCVD. Se ha evidenciado que el dopaje induce cambios estructurales significativos en la matriz mesoporosa del SBA-15, impactando directamente la microestructura de las películas de SRO. Lo más relevante es la mejora sustancial en la emisión fotoluminiscente en la región visible, atribuida a la interacción en conjunto entre los estados de oxidación del Eu y la capacidad del Ga para modificar y estabilizar la red amorfa del SRO, abriendo así nuevas vías para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en silicio.

Apéndice A: Equipos Utilizados en el Método Experimental

A.1 Sistema de Deposición Química en Fase Vapor por Filamento Caliente (HWCVD - Hot-Wire Chemical Vapor Deposition)

El sistema de HWCVD utilizado para la síntesis de películas delgadas de SRO, sin dopar y dopadas, fue diseñado y construido en el laboratorio para garantizar un control preciso de las condiciones de deposición. Su estructura principal está conformada por una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 42 cm de longitud y 13 cm de diámetro, con un diseño modular que facilita la entrada de gases en la parte superior y la salida de subproductos por la parte inferior, conectada a un sistema de vacío robusto. En su interior, se encuentra un filamento de tungsteno, obtenido de lámparas halógenas comerciales, resistivamente calentado a temperaturas típicas de 1500 a 2000 °C, responsable de la disociación catalítica del hidrógeno. Este proceso genera especies atómicas y radicales altamente reactivas que inducen la descomposición de los precursores sólidos situados en un soporte especializado debajo del filamento, usualmente SBA-15 sin impurificar o impurificado con Ga y Eu. Además, el sistema integra un porta-sustratos con calentamiento independiente, capaz de elevar la temperatura de los sustratos hasta aproximadamente 500 °C, asegurando condiciones térmicas controladas para el crecimiento de las películas, monitorizadas mediante termopares tipo K. La alimentación y evacuación del sistema se complementan con flujómetros máscos para regular el hidrógeno de alta pureza y una bomba de paletas rotatorias BUSCH SV 1040 C que mantiene presiones operativas cercanas a los 60 Torr, medidas mediante manómetros capacitivos, estableciendo así un ambiente adecuado para el depósito.

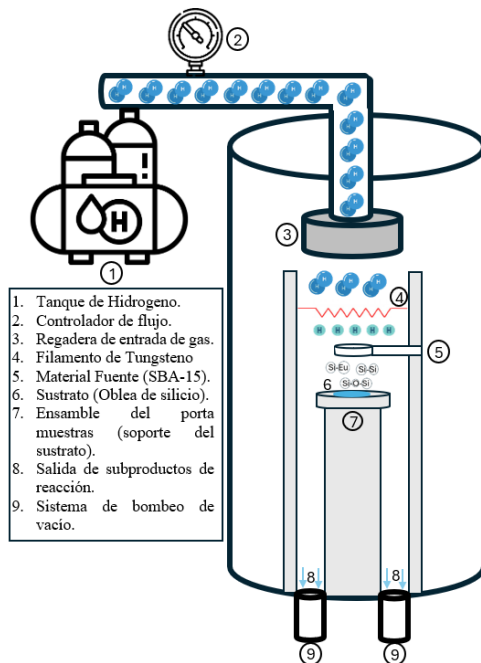


Figura A1. Diagrama esquemático HWCVD.

El diagrama esquemático del sistema HWCVD acompaña esta descripción detallando visualmente los componentes clave y el flujo del proceso (**Figura A1**). Se observa el depósito de hidrógeno (1) conectado a un controlador de flujo másico (2), que regula la entrada del gas hacia el reactor a través del puerto superior (3). Dentro de la cámara, el filamento calentado (4) provoca la disociación del H₂ en hidrógeno atómico, el cual interactúa con las especies liberadas del precursor sólido (5) colocado estratégicamente bajo el filamento. Este flujo reactivo alcanza la superficie del sustrato (6), sostenido en un ensamble calefaccionado (7) que asegura la temperatura ideal para la formación controlada de la película delgada, evidenciada en el esquema mediante enlaces tipo Si–O–Si. Los gases no reaccionados y los subproductos generados durante el proceso son finalmente evacuados por las salidas inferiores (8), conducidos hacia el sistema de bombeo de vacío (9) que mantiene la presión de operación estable, permitiendo un ciclo continuo y eficiente de depósito.

Apéndice B: Técnicas de Caracterización del SBA-15 y SBA-15 impurificado

B.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las mediciones de rayos-x se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con un tubo de rayos X de Cu y operando a 40 kV y 40 mA, generando radiación Cu K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Las muestras en polvo fueron colocadas en un porta-muestras de fondo cero y analizadas en un modo de escaneo continuo con un paso de 0.02° a 2θ y un tiempo por paso de 1 segundo. El rango de barrido fue de 0.5° a $5^\circ 2\theta$, un rango idóneo para observar los picos de difracción característicos asociados con el ordenamiento periódico de las estructuras mesoporosas, como las del SBA-15. Se utilizaron rendijas de divergencia y anti-dispersión de 0.5 mm y una rendija de recepción de 0.2 mm. La identificación del ordenamiento estructural mesoporoso y la detección de posibles cambios en la periodicidad o la presencia de nuevas fases relacionadas con la incorporación de Ga y Eu se realizaron mediante el análisis de la posición y la intensidad de los picos de difracción principales. Los datos se analizaron utilizando el software DIFFRAC.SUITE de Bruker.



Figura B1. Equipo de XRD.

El equipo que se muestra en la **Figura B1** es un difractómetro de rayos X (XRD), utilizado para realizar difracción de rayos X en polvo, una técnica fundamental para analizar la estructura cristalina de materiales. Este dispositivo envía un haz de rayos X sobre una muestra (normalmente en forma de polvo) y mide la intensidad de los rayos difractados a diferentes ángulos, generando un difractograma que permite identificar fases cristalinas, calcular el tamaño de cristalitas, determinar parámetros de red y estudiar el ordenamiento estructural. Los rayos X funcionan a partir de la interacción del haz incidente con los planos atómicos del material, produciendo un fenómeno de interferencia constructiva que obedece la ley de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), lo que permite deducir la distancia entre planos cristalinos.

B.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Se utilizó para caracterizar tanto las muestras en polvo como las películas delgadas. Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro Nicolet iS50 de Thermo Fisher Scientific, equipado con un detector DTGS. En ambos casos, los espectros se adquirieron en el rango de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Para mejorar la relación señal/ruido, se co-adicionaron 32 barridos por cada espectro.

Para el análisis de las muestras en polvo, se empleó el modo de absorbancia. Las muestras se prepararon utilizando la técnica de pastillas de KBr. Esta metodología permitió confirmar la presencia de grupos funcionales característicos del SBA-15, como las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces Si–O–Si, y los grupos silanol (Si–OH). Asimismo, fue crucial para identificar y monitorear modificaciones estructurales en la matriz del SBA-15, tales como cambios en el entorno de los grupos silanol o la aparición de nuevas bandas vibracionales asociadas con la incorporación exitosa y el entorno de los iones de Eu y Ga en la estructura.

La caracterización de las películas delgadas se realizó mediante el modo de Reflexión Total Atenuada (ATR), utilizando un accesorio de diamante incorporado en el mismo espectrómetro Nicolet iS50. Esta técnica es ideal para el análisis de superficies y películas, ya que permite obtener espectros directamente sin preparación adicional de la muestra. El contacto directo de la película con el cristal de ATR facilitó la confirmación de la presencia

de enlaces característicos del SRO, así como la evaluación de la incorporación efectiva de los iones de Eu y Ga en la matriz silícea.

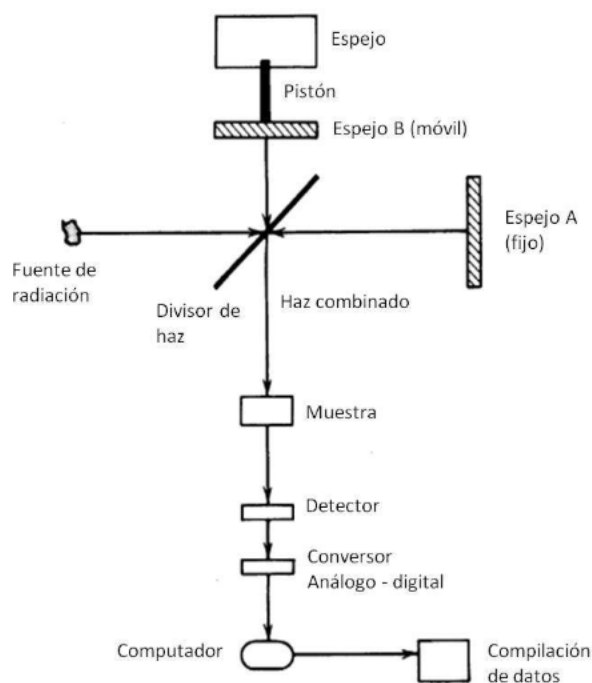


Figura B2. Diagrama esquemático de FTIR.

Este diagrama (**Figura B2**) representa el principio de operación de un espectrómetro FTIR. El proceso inicia con una fuente de radiación infrarroja, la cual emite un haz amplio que pasa hacia un divisor de haz (generalmente un semiespejo), que distribuye la luz en dos trayectorias: una dirigida hacia un espejo fijo (Espejo A) y otra hacia un espejo móvil (Espejo B), montado en un pistón que permite el desplazamiento preciso. Esta configuración constituye el interferómetro de Michelson, núcleo del sistema FTIR. Los haces reflejados por ambos espejos regresan al divisor, donde se recombinan formando un haz combinado con interferencias constructivas y destructivas, dependiendo de las diferencias de camino óptico generadas por el movimiento del espejo móvil. Este haz interferométrico atraviesa la muestra, donde ciertas frecuencias son absorbidas de acuerdo con los modos vibracionales característicos de las moléculas presentes. Posteriormente, la luz transmitida es recogida por un detector, el cual convierte la señal óptica en una señal eléctrica. Esta señal analógica pasa a un conversor analógico-digital, que la digitaliza para ser interpretada por el computador.

Finalmente, el sistema realiza la compilación de datos, generando un interferograma que, mediante un procesamiento matemático con la transformada de Fourier, se convierte en un espectro FTIR que muestra la absorbancia o transmitancia en función del número de onda (cm^{-1}), revelando así la composición funcional de la muestra.

B.3 Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se llevaron a cabo a 77 K (-196°C) utilizando un equipo Quantachrome Autosorb IQ2. Esta técnica es fundamental para la caracterización de la textura porosa de los materiales mesoporosos, incluyendo la determinación de la superficie específica, el volumen total de poro y la distribución de tamaños de poro.

Previo a la medición, las muestras fueron desgasificadas bajo vacío y a una temperatura controlada (e.g., 200°C durante 12 horas) para remover cualquier adsorbato o humedad de la superficie y de los poros. Los datos de adsorción-desorción se obtuvieron registrando el volumen de nitrógeno adsorbido/desorbido en función de la presión relativa (P/P_0).

El análisis de los datos se realizó de la siguiente manera:

- **Superficie específica:** La superficie específica de las muestras se calculó aplicando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a la porción lineal de las isotermas de adsorción (e.g., P/P_0 de 0.05 a 0.30). Este método permite determinar el área superficial accesible al nitrógeno.
- **Distribución de tamaños de poro y volumen total de poro:** La distribución de tamaños de poro y el volumen de poro se determinaron a partir de la rama de desorción de las isotermas utilizando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Este análisis es adecuado para la caracterización de mesoporos y proporcionó información sobre el diámetro promedio de los poros y su distribución.
- **Volumen total de poro:** El volumen total de poro se estimó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa cercana a la saturación (e.g., $P/P_0 = 0.99$).

La aplicación de estas metodologías permitió evaluar cuantitativamente el impacto de la incorporación de Ga y Eu sobre las propiedades texturales de la estructura porosa de los materiales, tales como cambios en la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro.

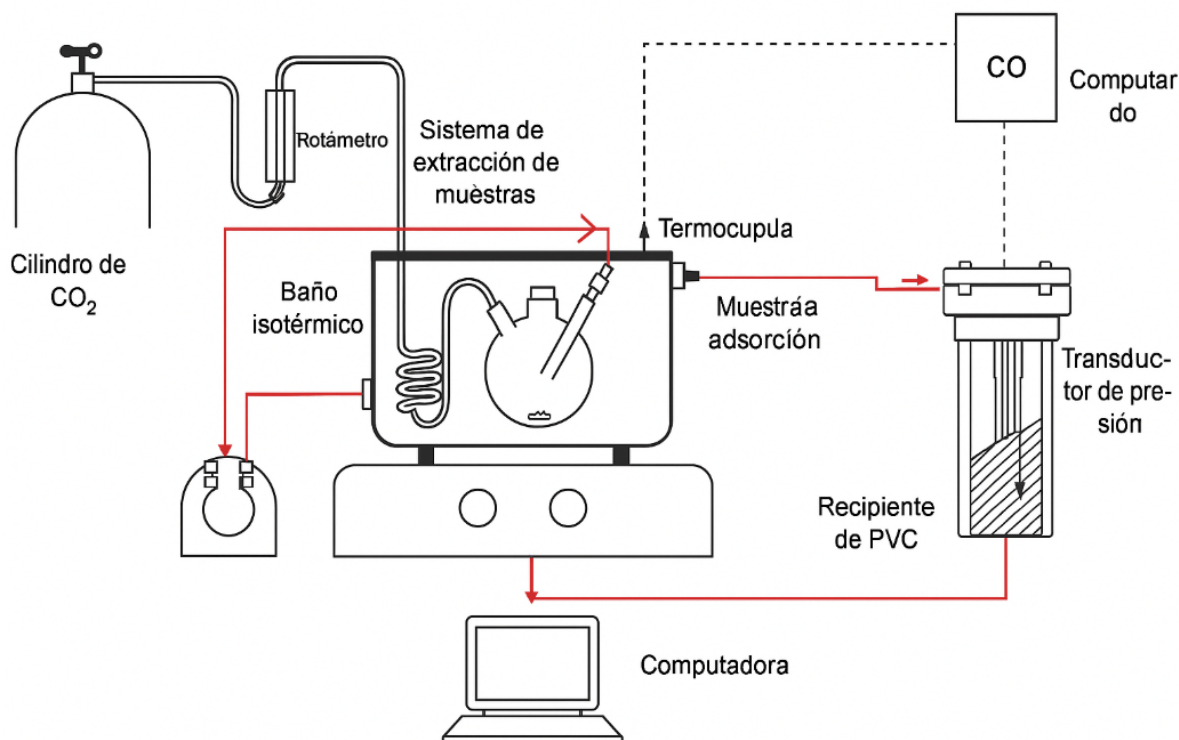


Figura B3. Diagrama esquemático de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.

Este diagrama esquemático (**Figura B3**) muestra un montaje experimental típico para realizar pruebas de adsorción utilizando CO₂. El sistema comienza con un cilindro de CO₂ conectado a un rotámetro, que regula el flujo del gas hacia un matraz con la muestra adsorbente sumergido en un baño isotérmico, mantenido a temperatura constante por un agitador magnético. Una termocupla insertada en el sistema mide la temperatura del baño, enviando datos a un controlador (CO) y a una computadora para registro y monitoreo. El gas después de interactuar con la muestra pasa hacia un recipiente de PVC que contiene un transductor de presión, el cual mide los cambios de presión asociados a la cantidad de gas adsorbido. Este dato también es procesado por la computadora, que permite calcular las

isotermas de adsorción y analizar la capacidad adsorbente del material, asegurando un control preciso de la temperatura y presión durante el experimento.

B.4 Microscopía electrónica de transmisión

TEM se empleó para la caracterización estructural y morfológica a escala nanométrica de las muestras en estado de polvo y en forma de película delgada. Los experimentos se realizaron utilizando un microscopio JEOL JEM-2100 operado a un voltaje de aceleración de 200 kV, configurado para obtener imágenes de campo claro (BF-TEM), alta resolución (HR-TEM), patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y espectros de EDS para microanálisis químico puntual.

Para la observación de las muestras en polvo (SBA-15 sin impurificadas e impurificadas), se dispersó una pequeña cantidad del material en etanol empleando sonicación leve (aprox. 5 min) para favorecer una adecuada separación de partículas. Una gota de esta suspensión se depositó sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono ultrafina y porosa (*lacey carbon* o *holey carbon*) y se dejó secar a temperatura ambiente.

Este procedimiento permitió obtener imágenes representativas para:

- Evaluar la integridad estructural y morfología global de las partículas mesoporosas, con especial atención a la regularidad del ordenamiento hexagonal y la conectividad de los canales.
- Estimar la distribución y el tamaño de los poros en el SBA-15, así como identificar eventuales bloqueos o colapsos parciales de la estructura mesoporosa inducidos por la incorporación de Ga y Eu.
- Detectar, en caso de ser morfológicamente discernibles, la presencia y distribución de fases dopantes (Ga, Eu) sobre o dentro de la matriz mesoporosa.

Es importante mencionar que el SBA-15 impurificado presenta una mayor susceptibilidad al daño bajo el haz electrónico, y que el secado sobre la rejilla induce colapsos locales que deben considerarse en la interpretación morfológica.

Para el estudio de las películas delgadas, se requirió una preparación más rigurosa. En general, se emplearon técnicas de adelgazamiento mecánico (pulido progresivo) seguidas de *ion milling* (Fischione *ion mill*) para obtener secciones transversales suficientemente delgadas (≤ 100 nm) y homogéneamente transparentes a los electrones.

Mediante TEM se realizaron los siguientes análisis fundamentales:

- **Identificación de la microestructura y fases:** Se examinaron las matrices amorfas en busca de inclusiones o nanocristales embebidos, prestando especial atención a posibles precipitaciones de óxidos de Ga o Eu.
- **Difracción de electrones (SAED):** Los patrones SAED permitieron corroborar la presencia de regiones cristalinas mediante la aparición de anillos o *spots* de difracción, y calcular espaciados interplanares (*d-spacing*) característicos.
- **Transformadas rápidas de fourier (FFT):** Sobre imágenes HR-TEM se aplicaron FFT utilizando el software DigitalMicrograph (Gatan), complementando los SAED y facilitando la estimación local de parámetros reticulares.
- **Análisis químico local (EDS):** Se realizaron barridos y espectros puntuales para confirmar la incorporación y distribución de Ga y Eu tanto en las inclusiones como en la matriz circundante.

Para garantizar la representatividad estadística de los resultados, se examinaron al menos diez regiones independientes por muestra, integrando imágenes HR-TEM, patrones SAED y análisis EDS.

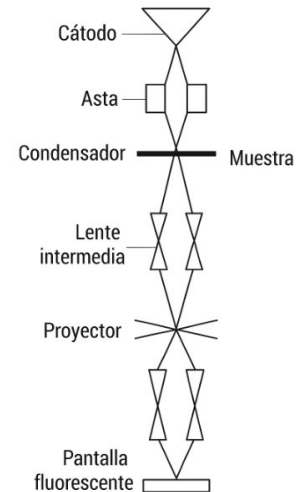


Figura B4. Equipo utilizado y diagrama esquemático del TEM.

En la **Figura B4** se muestra el equipo utilizado y un diagrama donde se ilustra de forma simplificada el principio de funcionamiento de un TEM. En la parte superior se encuentra el cañón de electrones, que genera un haz acelerado de electrones mediante un filamento calentado (cátodo) y un ánodo que acelera las partículas cargadas. Este haz pasa sucesivamente por un sistema de lentes condensadoras electromagnéticas, que lo concentran y dirigen hacia la muestra ultradelgada, ubicada en un porta-muestras especial.

Al interactuar con la muestra, algunos electrones son transmitidos, otros dispersados o absorbidos según la densidad y la composición del material. Posteriormente, el haz transmitido es enfocado por una serie de lentes objetivas y proyectoras, que amplían la imagen a diferentes niveles de magnificación. Finalmente, los electrones impactan sobre un sistema de detección, que en el esquema aparece como una pantalla fluorescente o un detector CCD, donde se forma la imagen final con contrastes que reflejan las características estructurales internas de la muestra.

B.5 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva

El análisis combinado de la morfología superficial y la composición elemental de las muestras en polvo se realizó empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-7800F, equipado con un detector de campo ultra-alto (*super-hybrid lens*) y un sistema

de EDS Oxford Instruments (e.g., modelo X-MaxN). Las observaciones se llevaron a cabo operando el SEM en un rango de voltaje de aceleración de 5 a 15 kV, seleccionado cuidadosamente para equilibrar la resolución superficial con la profundidad de penetración del haz. Las muestras se prepararon dispersándolas sobre cinta de carbono conductiva de doble cara, montada sobre porta-muestras de aluminio, y se recubrieron con una capa delgada (~10 nm) de oro mediante *sputtering* para mitigar efectos de carga durante el análisis. Esta metodología permitió obtener micrografías SEM de alta resolución que evidenciaron la morfología global de las partículas de SBA-15 sin impurificar e impurificado, caracterizando su tamaño, forma y grado de aglomeración, así como evaluar posibles irregularidades o alteraciones superficiales asociadas a la incorporación de Ga y Eu. Adicionalmente, se buscó detectar la presencia de fases secundarias o precipitados superficiales no inherentes a la matriz mesoporosa original. El sistema EDS acoplado al SEM proporcionó un análisis elemental semicuantitativo mediante la adquisición de espectros puntuales y mapas de distribución de elementos, los cuales permitieron confirmar la presencia de los impurificantes Ga y Eu en el SBA-15 impurificado, así como examinar su distribución espacial a lo largo de las partículas y aglomerados. Este análisis fue clave para verificar la homogeneidad de la incorporación y descartar segregaciones significativas, además de comparar la composición elemental promedio obtenida con las proporciones nominales de impurificación, asegurando así la consistencia con los objetivos de síntesis y validando la eficacia del proceso de impurificación.



Figura B5. Equipo utilizado de SEM para las muestras.

En la **Figura B5** se muestra el equipo utilizado, cuyo principio de funcionamiento se basa en la generación de un haz de electrones en el cañón electrónico, que es posteriormente acelerado y enfocado mediante un sistema de lentes electromagnéticas para incidir sobre la superficie de la muestra, ubicada sobre una platina móvil. La interacción del haz con los átomos del material produce una serie de fenómenos secundarios, tales como la emisión de electrones secundarios, electrones retro dispersados y rayos X característicos, resultado de procesos inelásticos. Estos rayos X son detectados mediante un sistema EDS, que permite identificar los elementos presentes a partir de sus energías características. Finalmente, la información recolectada es procesada electrónicamente y traducida en imágenes detalladas que revelan tanto la topografía como la composición química superficial del material analizado.

B.6 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Los análisis de XPS se realizaron con el objetivo de obtener información detallada acerca de la composición química superficial, los estados de oxidación y el entorno local de los elementos presentes en las muestras, tanto en forma de polvo como en película delgada. Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha equipado con una fuente monocromática de rayos X Al K α ($h\nu=1486.7$ eV).

Las adquisiciones se realizaron bajo condiciones de ultra-alto vacío (UHV), con presiones base típicas del orden de 10^{-9} mbar. Para cada muestra se obtuvieron espectros de barrido general (*survey*), destinados a identificar los elementos presentes en la superficie y determinar sus concentraciones atómicas relativas, empleando una energía de paso de 100–200 eV (especificar el valor exacto utilizado) y un tamaño de paso de 1 eV. Complementariamente, se registraron espectros de alta resolución (HR-XPS) para los picos fotoelectrónicos de interés (Si 2p, O 1s, C 1s, Ga 2p, Eu 3d, entre otros), utilizando energías de paso en el rango de 20–50 eV y un tamaño de paso de 0.1 eV, lo que permitió analizar con precisión los estados químicos y de oxidación.

La calibración de la escala de energía de enlace se efectuó empleando el pico de C 1s del carbono adventicio fijado a 284.8 eV (o 285.0 eV según corresponda), con el fin de compensar eventuales desplazamientos por carga superficial en las muestras no conductoras. El procesamiento de datos, incluyendo la sustracción de la línea base (mediante algoritmos del tipo Shirley o Tougaard) y el ajuste de picos mediante funciones Gaussiano-Lorentzianas, se realizó con el software propietario del equipo (*Avantage* de Thermo Scientific).

La aplicación de esta técnica fue esencial para confirmar la composición química superficial y verificar la presencia de los impurificantes y dopajes del Ga y Eu, así como para determinar sus estados de oxidación predominantes (Eu³⁺, Ga³⁺), aportando evidencia directa sobre su integración química en la matriz, tanto en los polvos basados en SBA-15 como en las películas delgadas de SRO. Además, permitió cuantificar las concentraciones atómicas relativas de los elementos presentes y explorar las posibles interacciones químicas entre los impurificantes y la red hospedante, lo cual constituye un aspecto crítico para comprender el comportamiento funcional y las propiedades ópticas derivadas de estos sistemas.

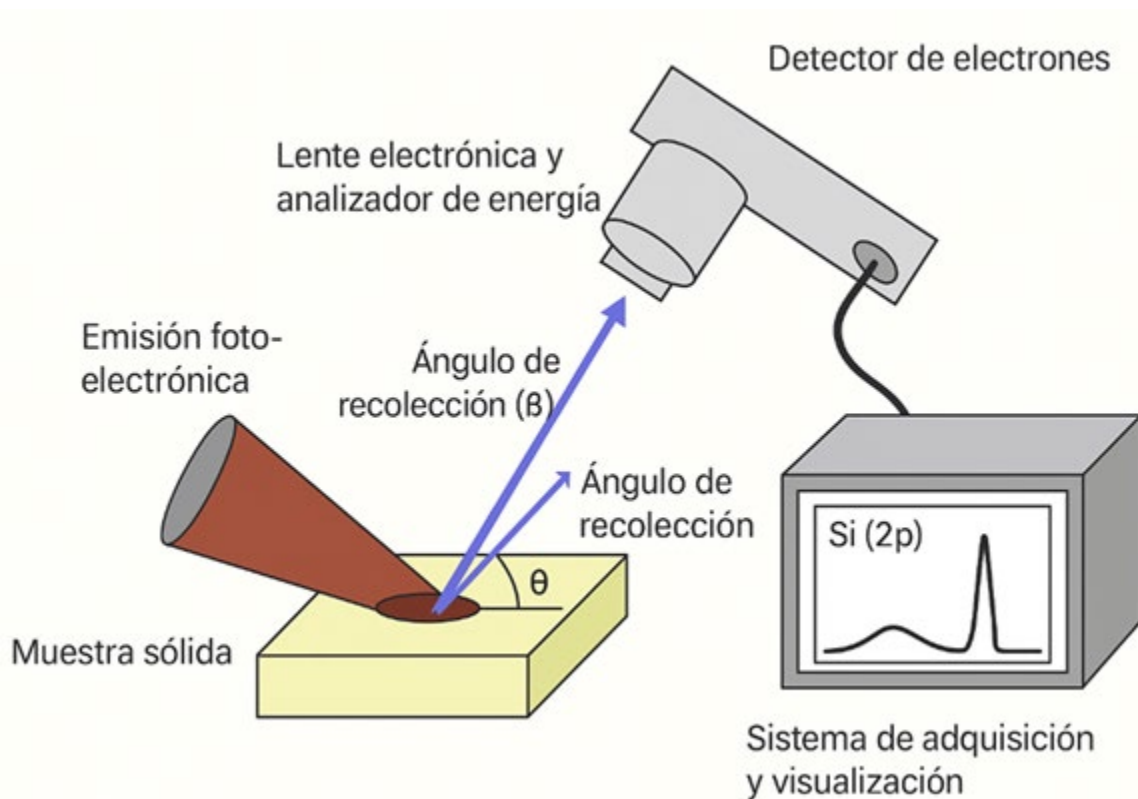


Figura B6. Diagrama esquemático de un sistema XPS.

El diagrama (**Figura B6**) muestra el principio de funcionamiento de un sistema XPS, donde un haz enfocado de rayos X incide sobre la superficie de la muestra sólida, provocando la emisión de electrones fotoelectrónicos debido al efecto fotoeléctrico. Estos electrones emitidos salen con un ángulo característico respecto a la superficie y son recogidos por un conjunto de lentes electrónicas que dirigen el haz hacia un analizador de energía. El analizador mide la energía cinética de los electrones emitidos, información que es crucial para determinar la energía de enlace y por tanto la composición química y los estados de oxidación presentes en la superficie. Finalmente, los datos se envían a un sistema de visualización conectado a una computadora, donde se generan espectros típicos como el de Si(2p) mostrado en el monitor, permitiendo el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en las primeras capas atómicas del material analizado. Este proceso requiere un alto vacío para evitar colisiones indeseadas de los electrones emitidos con moléculas del ambiente.

B.7 Fotoluminiscencia

La caracterización óptica por fotoluminiscencia (PL) se realizó con el objetivo de investigar las propiedades emisivas de las muestras en forma de polvo y película delgada, así como evaluar la influencia del dopaje con Ga y Eu sobre la mejora de la emisión en el rango visible. Las mediciones se efectuaron utilizando un espectrómetro de fluorescencia Edinburgh Instruments FLS980, equipado con una lámpara de xenón pulsada de 450 W como fuente de excitación, seleccionando cuidadosamente la longitud de onda de excitación (por ejemplo 325 nm, especificar la exacta utilizada) para maximizar la absorción en los centros luminiscentes de Eu y Ga o en la propia matriz semiconductor. Los espectros de emisión se adquirieron en el rango de 400 a 700 nm con una resolución instrumental determinada por un ancho de rendija de 0.5 nm, corrigiéndose posteriormente por la respuesta espectral del sistema para garantizar la fidelidad de las intensidades registradas. Cuando fue pertinente, se obtuvieron también espectros de excitación monitoreando longitudes de onda de emisión características de los iones de Eu (por ejemplo, alrededor de 612 nm), con el fin de explorar los procesos de absorción responsables de la activación luminiscente. Para la preparación de las mediciones, los polvos se depositaron en porta-muestras específicos para muestras granuladas, mientras que las películas delgadas se montaron directamente sobre sustratos de cuarzo y se orientaron para optimizar la recolección de la señal, minimizando reflexiones parásitas de la luz incidente. El análisis de los datos incluyó la identificación de bandas de emisión atribuibles a las transiciones internas del Eu (como las transiciones desde el nivel $5D_0$ hacia los niveles $7F_J$, con $J=0,1,2,3,4$), así como posibles bandas asociadas con defectos de red o con la incorporación del Ga. Se evaluó la intensidad global de emisión como medida indirecta de la eficiencia del dopante y se analizaron desplazamientos o variaciones en la relación de intensidades de picos, tales como la relación de asimetría $I(5D_0 \rightarrow 7F_2)/I(5D_0 \rightarrow 7F_1)$, que ofrece indicios sobre cambios en el entorno local de los centros emisores. Finalmente, en los casos en que se contó con el equipamiento necesario, se determinaron los tiempos de vida de la emisión mediante el método de conteo de fotones en modo tiempo (TCSPC), lo cual permitió estudiar la cinética de desexcitación de los centros luminiscentes e inferir información complementaria sobre los procesos no radiativos presentes en el sistema.

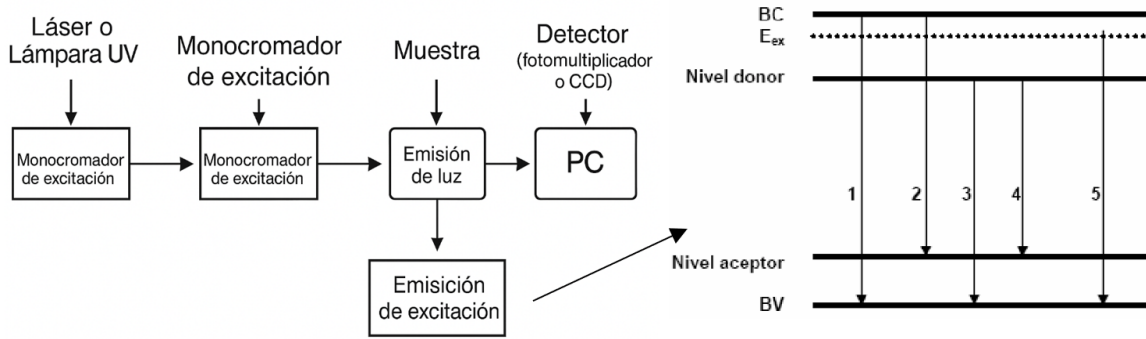


Figura B7. Montaje experimental para mediciones de fotoluminiscencia y esquema de recombinación electrónica mostrando posibles transiciones entre niveles donadores, aceptores y las bandas de energía.

La imagen muestra de manera esquemática el principio de funcionamiento de un experimento de fotoluminiscencia (PL) junto con el diagrama de transiciones electrónicas responsables de la emisión luminosa. A la izquierda se representa el montaje experimental: un láser o lámpara UV genera radiación que pasa por un monocromador de excitación para seleccionar la longitud de onda deseada, la cual incide sobre la muestra provocando la emisión de luz. Esta luz emitida es recogida y analizada por un detector, como un fotomultiplicador o un CCD, cuyos datos son enviados a un computador para su visualización y análisis. Además, se muestra un esquema de niveles energéticos donde un electrón es promovido desde la banda de valencia (B_V) hacia estados excitados (E_{ex}) y luego relaja radiativamente, retornando a niveles aceptores o directamente a la B_V , generando la emisión característica. Las flechas numeradas (1-5) indican las posibles transiciones electrónicas desde niveles excitados o defectos (niveles donadores y aceptores) hacia la B_V , reflejando diferentes energías de emisión que son detectadas en el experimento, permitiendo así obtener información sobre el *bandgap* y defectos presentes en el material.